

**Eigenschaften des Liganden 1,4-Diazepan-6-ol als  
Komplexbildner und Untersuchung von  
Platinkomplexen der Oxidationsstufen +II und +IV mit  
diesem sowie strukturell verwandten, facial  
koordinierenden Liganden**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
Mateusz Piontek

Saarbrücken

2019

Tag des Kolloquiums:	08. November 2019
Dekan:	Prof. Dr. G. Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Hegetschweiler Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Vorsitz:	Prof. Dr. J. Jauch
Akad. Mitarbeiter:	Dr. A. Rammo





# Danksagung

Ich bedanke mich

- bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Hegetschweiler, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit unter seiner Anleitung diese Arbeit anfertigen zu können sowie die stete Diskussionsbereitschaft und die sehr gute Betreuung.
- bei meinem wissenschaftlichen Begleiter Herrn Prof. Dr. Scheschkewitz, für die Begleitung meiner Arbeit und anregende Gespräche.
- bei Herrn Dr. Morgenstern, für seine stete Hilfsbereitschaft bei Problemen im Labor und für die Motivation auch bei schwierigen Themen „am Ball“ zu bleiben.
- bei den (damaligen) Studenten Jana Schmidt, Claude Gretsche und Maximilian Bauer, die im Rahmen ihres Masterstudiums ein Vertiefungspraktikum bei mir absolvierten und bei Dominik Beres, den ich bei seiner Staatsexamensarbeit betreuen durfte und woraus wertvolle Erkenntnisse zum Gelingen dieser Arbeit entstanden sind.
- bei meinen lieben Mitdoktoranden Dr. Jan Bernarding, Dr. Fabian Löffler, Dr. Tim Scharding, Roland Serwas und Tanja Klein. Ich denke gerne an unsere gemeinsame Zeit zurück.
- bei Beate Tiefenbrunner und Susanne Neurohr, die immer eine große Hilfe waren. Ohne sie wäre der Alltag im Büro und Labor deutlich stressiger.
- bei Dr. Volker Huch, für die vielen praktischen Tipps rund um das Thema Kristallstrukturanalyse und das Messen der gezüchteten Kristalle.
- bei meinen lieben Freunden Nico und Michi; ich danke euch für unsere jahrelange Freundschaft, die so manchen Umzug und lange Entfernung überstanden hat!
- bei meinen lieben Eltern Wojciech und Wioletta sowie meinem kleinen Bruder Jan. Papa und Mama, ohne euch hätte ich all das nie erreichen können.
- bei meiner Freundin Anna Nguyen, für das sorgfältige Korrekturlesen und für deine unendliche Geduld. Du hast - noch während diese Arbeit in Entstehung war - unserem Sohn Anton das Leben geschenkt und mir das schönste Geschenk gemacht, das man sich vorstellen kann. Ich liebe euch beide!



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>i</b>
<b>II</b>	<b>Abstract.....</b>	<b>ii</b>
<b>1.</b>	<b>Koordinationschemie von 1,4-Diazepan-6-ol .....</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Der Ligand dazol.....	3
1.2.1	Synthese des Liganden dazol .....	4
1.2.2	Säure-Base Eigenschaften .....	6
1.2.3	Festkörperstruktur des protonierten Liganden .....	8
1.3	Kokristalle von KX und H <sub>2</sub> dazolX <sub>2</sub> (X = Cl, Br) .....	18
1.3.1	Übersicht.....	18
1.3.2	Beschreibung der Molekülstruktur von H <sub>2</sub> dazol <sup>2+</sup> .....	19
1.3.3	Kolumnare Koordinationspolymere mit eindimensionaler Ausbreitung .	22
1.3.4	Wasserstoffbrückennetzwerke .....	24
1.4	Komplexbildung mit Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) .....	32
1.4.1	Gleichgewichtsbedingungen für Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe ....	32
1.4.2	Stabilitätskonstanten von Nickel(II)-Komplexen .....	35
1.4.3	Stabilitätskonstanten von Kupfer(II)-Komplexen .....	39
1.4.4	Stabilitätskonstanten von Zink(II)-Komplexen .....	42
1.4.5	Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten .....	46
1.4.6	Festkörperstrukturen von <i>trans</i> -[Cu <sup>II</sup> (dazol) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> Komplexen .....	49
1.5	Komplexe mit Cobalt(III) .....	54
1.5.1	Synthese und Charakterisierung von Cobalt(III)-Komplexen .....	54
<b>2.</b>	<b>Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II und +IV .....</b>	<b>74</b>
2.1	Einleitung .....	74
2.1.1	Übersicht.....	74

2.1.2	Eigenschaften von Platin und deren Konsequenzen.....	77
2.1.3	Ziel und Motivation.....	82
<b>2.2</b>	<b>Platin 1:1 Komplexe der Oxidationsstufen +II und +IV.....</b>	<b>85</b>
2.2.1	Einführung .....	85
2.2.2	Synthesewege zu Platin 1:1 Komplexen.....	86
2.2.3	Platinkomplexe mit dem Liganden <i>cis</i> -dapi.....	97
2.2.4	Platinkomplexe mit dem Liganden daza .....	114
2.2.5	Platinkomplexe mit dem Liganden aaz .....	127
2.2.6	Platinkomplexe mit dem Liganden dazol.....	140
2.2.7	Platinkomplexe mit dem Liganden tacn .....	146
2.2.8	Zusammenfassung und Fazit für 1:1 Platinkomplexe .....	154
<b>2.3</b>	<b>Platin 1:2 Komplexe der Oxidationsstufe +IV .....</b>	<b>159</b>
2.3.1	Der Komplex <i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (daza) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	162
2.3.2	Der Komplex <i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> ( <i>cis</i> -dapi) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	165
2.3.3	Der Komplex <i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (tacn) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> .....	169
2.3.4	Überblick und Kommentar zu den Platin(IV) 1:2 Komplexen .....	171
<b>2.4</b>	<b>Disproportionierungsreaktionen.....</b>	<b>173</b>
2.4.1	Röntgenbeugung an Pulverproben .....	173
2.4.2	Diskussion und Interpretation im Kontext der Platinkomplexbildung...	177
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>181</b>
<b>3.1</b>	<b>Arbeitsvorschriften .....</b>	<b>181</b>
3.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1): Kationentauscherharz .....	181
3.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2): Anionentauscherharz .....	181
3.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3): SP Sephadex C-25 .....	182
<b>3.2</b>	<b>Chemikalien .....</b>	<b>183</b>
<b>3.3</b>	<b>Analysemethoden.....</b>	<b>183</b>
3.3.1	CHN-Analyse .....	183
3.3.2	UV-Vis Spektroskopie .....	183



3.3.3	Cyclovoltammetrie .....	183
3.3.4	NMR-Spektroskopie .....	184
3.3.5	Potentiometrische Titrationsen .....	184
3.3.6	Kristallstrukturanalyse .....	185
3.3.7	Pulverdiffraktometrie .....	186
<b>3.4</b>	<b>Ligandsynthesen .....</b>	<b>186</b>
3.4.1	Synthese von dazol und daza .....	186
3.4.2	Synthese von aaz .....	192
3.4.3	Synthese von <i>cis</i> -dapi .....	193
<b>3.5</b>	<b>Synthese von Kokristallen des Liganden dazol.....</b>	<b>194</b>
3.5.1	Synthese von $[\text{H}_2\text{dazol}]^{2+}\{[\text{K}-\mu_2(\text{Cl}_3)]^{2-}\}_\infty$ ( <b>15</b> ) .....	194
3.5.2	Synthese von $[\text{H}_2\text{dazol}]^{2+}\{[\text{K}-\mu_2(\text{Br}_3)]^{2-}\}_\infty$ ( <b>16</b> ) .....	195
<b>3.6</b>	<b>Synthese von Nicht-Platin-Komplexen mit dem Liganden dazol .....</b>	<b>195</b>
3.6.1	Synthese von <i>trans</i> -Kupfer(II)-Komplexen im Verhältnis M:L - 1:2 .....	195
3.6.2	Synthese von <i>trans</i> - und <i>cis</i> - $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$ ( <b>20</b> ).....	196
<b>3.7</b>	<b>Synthese von Platinkomplexen.....</b>	<b>198</b>
3.7.1	Synthese von Platin(IV)-Komplexen .....	198
3.7.2	Synthese von Platin(II)-Komplexen .....	203
<b>4.</b>	<b>Kristallographischer Anhang .....</b>	<b>207</b>
<b>5.</b>	<b>Spektrenanhang .....</b>	<b>220</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>222</b>



## Abkürzungsverzeichnis

<b>AAT</b>	Anionenaustauscher
<b>AAV</b>	Allgemeine Arbeitsvorschrift
<b>aaz</b>	6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin
<b>ax</b>	Axial
<b>cis-dapi</b>	<i>cis</i> -3,5-Diaminopiperidin
<b>dabco</b>	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
<b>daza</b>	1,4-Diazepan-6-amin
<b>dazol</b>	1,4-Diazepan-6-ol
<b>eq</b>	Äquatorial
<b>GC</b>	Glaskohlenstoff(elektrode)
<b>HDME</b>	Hanging Mercury Drop Electrode
<b>KAT</b>	Kationenaustauscher
<b>KZ</b>	Koordinationszahl
<b>M</b>	mol/L
<b>M<sub>w</sub></b>	Molare Masse
<b>Na-TMSP</b>	Na-Trimethylsilylpropionat
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoide Plot
<b>pH*</b>	pH in deuterierten Lösemitteln
<b>RDE</b>	Rotating Disc Electrode
<b>tacn</b>	Triazacyclononan
<b>TMS</b>	Tetramethylsilan



# I Zusammenfassung

Der Ligand 1,4-Diazepan-6-ol (**dazol**) wurde im Hinblick auf seine Eigenschaften in Lösung und Komplexbildung mit ausgewählten Metallkationen untersucht. Neben der Bestimmung von Stabilitätskonstanten mit Hilfe potentiometrischer Titrations, wurde ebenfalls seine vielseitige Chemie mit Cobalt(III) aufgeklärt. Der Ligand zeigt in seiner protonierten Form eine hohe Affinität zur Ausbildung von Kokristallisaten mit KCl und KBr, von welchen es gelang Kristallstrukturen zu bestimmen und sie u.a. durch eine intensive Graphensatz-Analyse miteinander zu vergleichen. Eine bereits publizierte Kristallstruktur des protonierten Liganden wurde kritisch bewertet und im Zuge dessen revidiert.

Mit den potentiell facial koordinierenden Liganden dazol, 1,4-Diazepan-6-amin (**daza**), 6-Methyl-1,4-diazepan-6-amin (**aaz**), *cis*-3,5-Diaminopiperidin (**cis-dapi**) und Triazacyclononan (**tacn**) wurde die Chemie der Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II und +IV mit diesem Typus Ligand systematisch untersucht. Neben der Ausarbeitung von synthetischen Zugängen und der Aufklärung der Komplexe in Lösung sowie im Festkörper, konnte mit Hilfe cyclischer Voltammetrie gezeigt werden, dass eine Oxidation der Platin(II)-Komplexe ( $M:L = 1:1$ ) durch Protonierung des Komplexes effektiv unterbunden werden kann. Auftretende Disproportionierungen von  $Pt^{2+}$  zu elementarem Platin und  $Pt^{4+}$ , bei Synthese von Komplexen ausgehend von  $[PtCl_4]^{2-}$ , wurde mit Hilfe von XRD-Daten zweifelsfrei aufgeklärt.

## II Abstract

The properties in aqueous solution of the ligand 1,4-diazepane-6-ol (**dazol**) have been investigated as well as the properties as a metal complexing agent with selected metal cations. Beside the determination of stability constants of the metal complexes, the ample chemistry of cobalt(III) has been explored. The ligand exhibits in the solid state a fairly strong tendency to co-crystallization with KCl and KBr. Single crystals of these have been grown and were examined by means of X-ray diffraction. The structures have been compared by an extensive graph-set analysis. Furthermore, a crystal structure – already in existence – of the fully protonated ligand **dazol** has been reinvestigated and revised.

The chemistry of platinum complexes in the oxidation states +II and +IV has been investigated with the potentially facially coordinating ligands **dazol**, 1,4-diazepane-6-amine (**daza**), 6-methyl-1,4-diazepane-6-amine (**aaz**), *cis*-3,5-diaminopiperidine (*cis*-**dapi**) and triazacyclononane (**tacn**). In addition to the development of synthetic routines and the determination of the behavior of the complexes in aqueous solution as well as in the solid state, evidence has been found by cyclic voltammetric measurements that an oxidation of  $\text{Pt}^{2+}$  complexes ( $\text{M:L} = 1:1$ ) is effectively disabled by simple protonation of the complex in question. The appearance of disproportionation of  $\text{Pt}^{2+}$  into elemental platinum and  $\text{Pt}^{4+}$  by usage of  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  for the syntheses of complexes has been elucidated by XRD data.

# 1. Koordinationschemie von 1,4-Diazepan-6-ol

## 1.1 Einleitung

Komplexchemische Eigenschaften facial koordinierender, cyclischer Triamine wurden in den letzten Jahrzehnten eingehend untersucht und wichtige Struktur-Eigenschaft-Beziehungen daraus abgeleitet<sup>[1-6]</sup>. Die Grundkörper dieser Triaminliganden unterscheiden sich in der Art des Donorsatzes, der Ringgröße des Liganden und der Fähigkeit zur Ausbildung von verschiedenen Chelatringen (i.d.R. 5- und 6-Ringe) bei Komplexbildung. Ein Vertreter dieser Ligandklasse ist 1,4-Diazepan-6-amin (daza), welcher - ebenso mit auf ihm basierenden Pyridylmethylderivaten - eingehend untersucht worden ist<sup>[6,7]</sup>. Ein

strukturell und funktionell naher Verwandter dieses Liganden ist der erstmals 1971 von Saari et al. synthetisierte Ligand 1,4-Diazepan-6-ol (dazol)<sup>[8]</sup>. Dieser besitzt einen gemischten

N,O-Donorsatz bestehend aus zwei endocyclischen Aminen sowie einer exocyclischen Al-

koholgruppe, worin sich dieser von daza letztlich unterscheidet. Beide sind aus einem synthetischen gleichen Ansatz zugänglich, wobei im Falle des dazol Liganden eine weitere synthetische Umsetzung der Alkoholgruppe in 6-Position entfällt (s. Abbildung 1). Es erschien daher naheliegend diesen Liganden hinsichtlich seiner Eigenschaften in wässriger Lösung und als potentiellen Komplexbildner mit ausgewählten Metallen der ersten Übergangsmetallreihe zu untersuchen. Dabei sticht besonders die Möglichkeit ins Auge eine unmittelbare Auswirkung der OH-Gruppe auf diese Eigenschaften zu untersuchen und Unterschiede zu daza unmittelbar auf den gemischten Donorsatz zurückführen zu können. Knapp 20 Jahre nach der von Saari et al. beschriebenen Synthese wurde der Ligand dazol von Xue et al.<sup>[9]</sup> erneut im Rahmen von synthetischen Arbeiten zur Herstellung von „neuen cyclischen Aza-Verbindungen“ erwähnt. In der Tat handelt es sich dabei um die gleiche Verbindung sowie den gleichen Syntheseweg wie den von Saari et al. beschriebenen. Die gleiche Arbeitsgruppe beschäftigte sich offensichtlich ebenfalls mit gewissen koordinationschemischen Aspekten dieses Liganden, wobei die

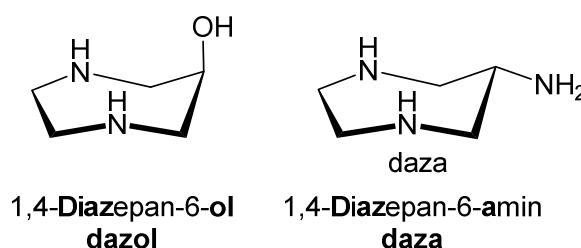


Abbildung 1: Die Liganden dazol (links) und daza (rechts).

Ergebnisse in zwei zugänglichen Publikationen vorgestellt worden sind; namentlich der Kristallstrukturanalyse des vermeintlich<sup>1</sup> protonierten Liganden<sup>[10]</sup> sowie eines bis-Ni<sup>II</sup>-Komplexes<sup>[11]</sup>. In diesen wird auf die Fähigkeit des Liganden zur Bildung von „sandwich-like“ Komplexen hingewiesen und es wird erwähnt, dass koordinationschemische Eigenschaften mit den Metallen Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup> und Ni<sup>II</sup> untersucht worden sind. Leider ist es aufgrund der in den Publikationen zur Verfügung gestellten Informationen schwierig zu beurteilen, wie sich der Ligand letztlich in Lösung bei Anwesenheit von Metallkationen verhält, da quantitative Größen, wie beispielsweise Stabilitätskonstanten, nicht angegeben wurden und somit erheblichen Raum zur Interpretation gelassen wurde<sup>2</sup>. Diese Umstände trugen dazu bei, dass die koordinationschemischen Eigenschaften des Liganden dazol in einer vereinheitlichten Weise untersucht werden sollten, welche in diesem Kapitel dargelegt werden. Beginnend mit kleinen Verbesserungen an der originalen Synthese von Saari et al., welche zu höheren Ausbeuten und einem verbesserten Handling der Synthese führen, über Studien zum Verhalten des Liganden in Lösung mit ausgewählten Metallkationen, werden auch Kristallstrukturen von Kokristallisaten des Liganden mit K<sup>+</sup> eingehend diskutiert. Im Fokus liegt hierbei v.a. die Ausarbeitung von Gemeinsamkeiten und Unterschieden zu dem Liganden daza, welcher eingangs erwähnt worden ist. Letztlich soll eine adäquate und v.a. korrekte Beschreibung der dem Liganden dazol innewohnenden Eigenschaften geliefert werden, um verlässliche Daten für diesen Komplexbildner zur Verfügung zu stellen.

---

<sup>1</sup> In dieser Arbeit wurde aufgrund Bedenken des hierin publizierten Strukturmodells eine Reinvestigation der Kristallstruktur durchgeführt, welche zu einem anderen Strukturmodell führte.

<sup>2</sup> Es wurde so u.a. auf eine Doktorarbeit an der Wuhang University verwiesen, aus welcher ebensolche Daten hervorgehen sollen. Allerdings findet sich kein öffentlicher Zugang zu dieser erwähnten Arbeit.



## 1.2 Der Ligand dazol

In diesem Abschnitt werden sowohl die Synthese des Liganden als auch die Eigenschaften des Liganden in der Rolle eines nicht-kordinierenden Liganden diskutiert. Zu letzterem Punkt gehören:

- (i) Säure-Base-Eigenschaften des Liganden
- (ii) Struktur des protonierten Liganden im Festkörper; eine erneute Strukturbestimmung und Revision eines bereits publizierten Strukturmodells
- (iii) Kristallstrukturanalysen von zwei Kokristallisaten des vollständig protonierten Liganden mit  $K^+$  mit  $Cl^-$  beziehungsweise  $Br^-$  als jeweilige Gegenionen

Punkt (ii) beschäftigt sich ausgiebig mit der Fragestellung, ob im Festkörper des Liganden  $H_2dazol(Br)_2$  die basischen, endocyclischen Amine protoniert vorliegen oder ob tatsächlich molekulares  $HBr$  neben dem basischen Diazepangrundgerüst vorliegen, wie Liu et al.<sup>[10]</sup> es postulierten. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analysen wird gezeigt werden, dass ein ionisches Strukturmodell, in dem der Ligand protoniert mit Bromid als Gegenion vorliegt, zutreffender erscheint.

Punkt (iii) beleuchtet die Kokristallisation des protonierten Liganden mit  $KCl$  und  $KBr$ , wobei letztere Kettenstrukturen aus flächenverknüpften Oktaedern bilden. Da beide Strukturen außerordentliche komplexe Wasserstoffbrückennetzwerke ausbilden, werden diese im Sinne einer Graphensatz-Analyse<sup>[12]</sup> im Detail beschrieben.

### 1.2.1 Synthese des Liganden dazol

Zur Synthese des protonierten Liganden dazol wird von Ethylendiamin ausgegangen, welches durch Deprotonierung mittels 5 M NaOH und anschließender Umsetzung mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid zum Sulfonsäureamid umgesetzt wird. Diese Zwischenstufe erlaubt es durch frisch hergestelltes Natriummethanolat die amidischen Protonen zu deprotonieren und somit ein starkes Nucleophil zu erzeugen, welches für die anschließende Ringschlussreaktion zum Diazepanderivat benötigt wird. Interessanterweise ist es für den Schritt der Cyclisierung unerheblich, ob 2,3-Dibrompropanol oder 1,3-Dibrompropanol (es können auch die entsprechenden Chlor substituierten Analoga verwendet werden) eingesetzt wird. Dies ist dem Umstand der in situ Bildung des Epibromhydrins (bzw. Epichlorhydrins) geschuldet, welches in diesem Schritt das reaktive Elektrophil darstellt und sowohl bei dem 2,3- als auch dem 1,3-substituierten Derivat gebildet wird.

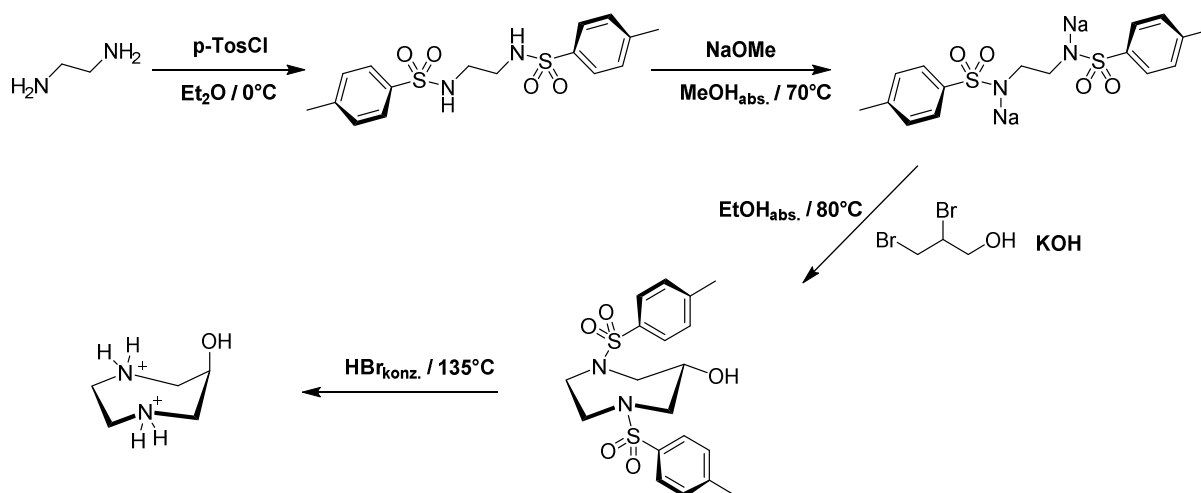


Abbildung 2: Syntheseroute für den Liganden dazol, wie sie in dieser Arbeit verwendet worden ist.

Durch einen - im ersten Schritt intermolekularen - nucleophilen Angriff des deprotonierten Sulfonsäureamids erfolgt eine Kaskade einer Epoxidöffnung mit - direkt im Anschluss - anknüpfender Epoxidbildung durch das entstehende Alkoholat, sodass der zweite nucleophile Angriff diesmal intramolekular abläuft und folglich die Cyclisierung zum Diazepangrundgerüst stattfindet. Interessant ist, dass diese Reaktion ausschließlich das Diazepanderivat liefert und ohne Nebenreaktionen abläuft. Dies ist sicherlich der Tatsache geschuldet, dass intramolekulare Ringschlussreaktionen (hier speziell Epoxidöffnungen) deutlich schneller ablaufen als ihre intermolekularen Varianten, sodass nach einer vorangegangenen intermolekularen Epoxidöffnung die intramolekulare Reaktion die Konsequenz ist. Im Gegensatz zur Originalsynthese, welche zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung unter anderem eine Filtration dieser in heißem Zustand vorsieht, wurde in dieser Arbeit so vorgegangen, dass nach Ablauf der Reaktionszeit die

heiße Reaktionsmischung auf RT abgekühlt wurde und anschließend das Lösemittel entfernt wurde. Zur Abtrennung von NaBr und KBr, welche als Beiprodukte unweigerlich anfallen, wird das erhaltene Pulver in einem ersten Schritt mit Wasser und in einem zweiten mit einem kalten EtOH/Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen und anschließend getrocknet. Durch diese Prozedur konnte quantitative Ausbeute erzielt werden; zum Vergleich: Die Erstpublikation<sup>[8]</sup> gibt eine Ausbeute von 56 % an. Der Ligand in seiner protonierten Form wird erhalten, indem die Sulfonsäureamidschutzgruppen in kochender, konzentrierter HBr abgespalten werden. Dies erfolgt ohne vorherige „Schützung“ der Alkoholgruppe durch Derivatisierung zum Acetat, wie von Saari *et al.* ursprünglich angewandt wurde. Ein schöner Nebeneffekt dieser Reaktion ist, dass der Synthetiker den Reaktionsverlauf bereits mit dem bloßen Auge nachverfolgen kann, da die Ligandvorstufe unlöslich in konzentrierter HBr ist und mit fortschreitender Reaktion der sehr gut lösliche Ligand gebildet wird. Nach Reaktionsende wird das Reaktionsgemisch vollständig bis zur Trockene eingengt. Das bei der Schutzgruppenabspaltung anfallende Beiprodukt wird in einem nächsten Schritt durch Waschen des Feststoffs mit Et<sub>2</sub>O und EtOH<sub>abs.</sub> entfernt, sodass der reine Ligand in seiner Hydrobromidform in nahezu quantitativer Ausbeute zurückbleibt. Die Verwendung von absolutiertem Ethanol hat den Hintergrund, dass der Ligand hervorragend in Wasser löslich ist und schon kleinste Wassermengen in organischen Lösemitteln diesen in signifikanten Mengen aufnehmen, was sich naturgemäß negativ auf die Ausbeute auswirkt.

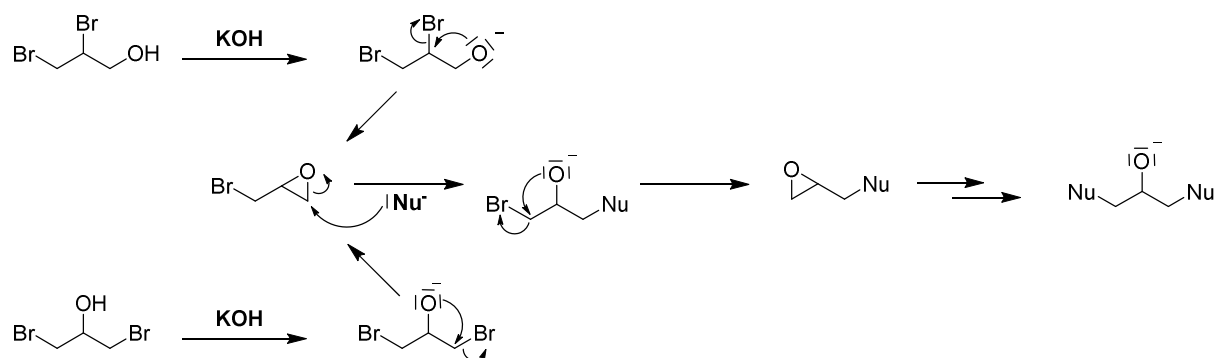


Abbildung 3: Mechanismus zur Bildung von Epibromhydrin als reaktive Spezies sowohl aus 2,3-Dibrompropanol (oben) als auch aus 1,3-Dibrompropanol (unten). Der zweite nucleophile Angriff erfolgt bei der Synthese von dazol intramolekular (Nu = N,N'-Dinatrium-N,N'-ditosyl-1,2-ethylendiamin) was letztlich zur Cyclisierung und Ausbildung des Diazepangrundgerüsts führt.

Es zeigte sich, dass es für das Handling und die Reproduzierbarkeit der Synthese ratsam ist die Menge an 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol auf eine Masse von maximal 3 g pro Ansatz zu begrenzen. Durch diese kleinen Änderungen an der ursprünglichen Synthese ist es somit gelungen eine sehr effektive Syntheseroute zu erhalten, welche den Liganden ohne Probleme und zuverlässig im Gramm Maßstab liefern kann.

### 1.2.2 Säure-Base Eigenschaften

In einer von mir durchgeführten vorangehenden Arbeit<sup>[13]</sup> zur Bestimmung der Deprotonierungskonstanten des Liganden dazol wurden diese sowohl im 0.1 M KCl Medium ( $pK_{s,1} = 6.01(1)$ ;  $pK_{s,2} = 9.05(1)$ ; bei 25°C) als auch mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration ( $pK_{s,1} = 6.35$ ;  $pK_{s,2} = 9.62$ ) bestimmt. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit war es zusätzlich erforderlich diese Werte in 1.0 M  $\text{KNO}_3$  Medium zu bestimmen. Dies geschah vor dem Hintergrund einer Evaluation eines Teilchenmodells aus ML-Titrationen mit  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , welche nur in einer stärker konzentrierten Messlösung erfolgen konnte<sup>3</sup>. Die Deprotonierungskonstanten des Liganden be-

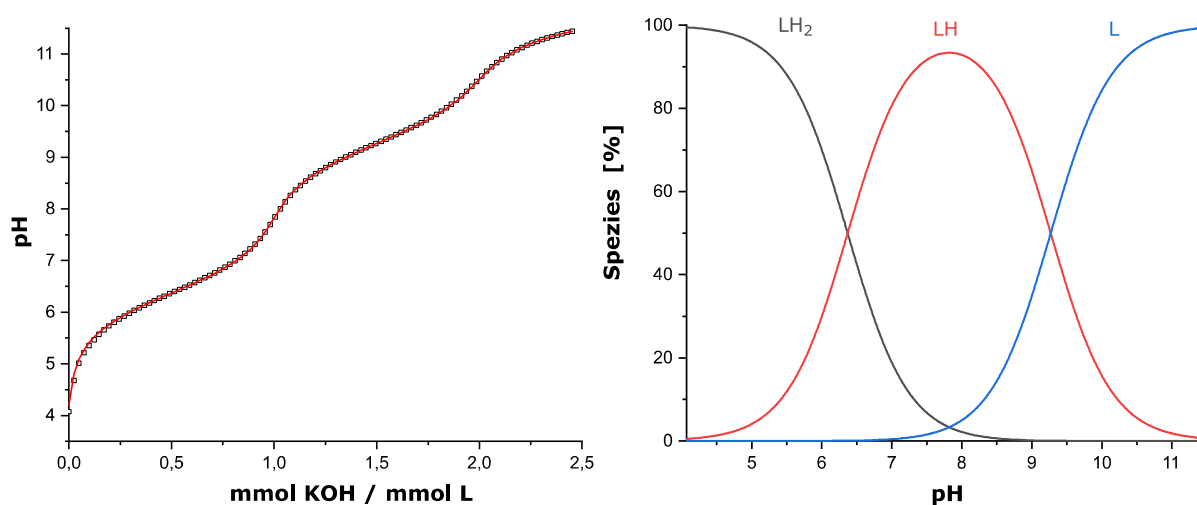


Abbildung 4: Gemessene Punkte einer alkalimetrischen Ligandtitration (schwarz umrandete Kästchen) mit der dazugehörigen berechneten Fitkurve (rote Linie; linke Seite) und die dazugehörige Teilchenverteilung (rechte Seite) über den gemessenen pH-Bereich. Die Prozentangaben der einzelnen Spezies sind in Relation zur eingesetzten Totalkonzentration an Ligand zu verstehen.

tragen in 1 M  $\text{KNO}_3$  Medium und bei 25°C:  $pK_{s,1} = 6.37(1)$  und  $pK_{s,2} = 9.27(1)$  (s. Abbildung 4). Erfahrungsgemäß sind die  $pK_s$ -Werte in diesem Medium leicht basischer als jene, welche in 0.1 M Hintergrundelektrolytkonzentration bestimmt werden. Eine Zusammenfassung der Messparameter ist Tabelle 1 zu entnehmen. Wie bereits schon bei der Bestimmung der  $pK_s$ -Werte in 0.1 M KCl Medium gezeigt wurde, kann die exocyclische Alkoholgruppe unter diesen Bedingungen nicht deprotoniert werden, woraus im Umkehrschluss gefolgert werden kann, dass sie einen Wert von  $pK_{s,3} > 12$  besitzen muss<sup>4</sup>. Aufgrund der um mindestens 2  $pK$ -Einheiten unterschiedlichen Deprotonierungskonstanten, besitzt der Ligand deutlich voneinander getrennte Puffergebiete, sodass nur im stark sauren pH-Bereich ( $\text{pH} < 4$ ) und im stark basischen

<sup>3</sup> Näheres hierzu ist in den entsprechenden Kapiteln über die Bestimmung der Stabilitätskonstanten zu finden.

<sup>4</sup> Dies ergibt sich zwangsläufig aus dem nivellierenden Effekt des Lösemittels, in diesem Fall  $\text{H}_2\text{O}$  und zusätzlich aus der Messgrenze der Elektrode, welche für die potentiometrische Messung zum Einsatz kam.

pH-Bereich ( $\text{pH} > 11$ ) Pufferkontinua auftreten, was selbstverständlich auch bei Abwesenheit des Liganden der Fall ist.

Tabelle 1: Parameter für die  $\text{p}K_s$  ( $= -\log K_s^5$ )-Wert Bestimmung des Liganden dazol

Messmethode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich
Hintergrundelektrolyt	1.0 M $\text{KNO}_3$
Anzahl der Messungen	5
$[\text{L}]_t$	10.0 mM
$[\text{H}]_t$	20.0 mM
Titrationmittel	1.0 M KOH
Anzahl der Schritte	100 x 0.012 mL
Gesamtzugabe	1.2 mL
pH-Bereich	4.07 - 11.44
Mischzeit / s	60
Max. Wartezeit / s	120
<b><math>\text{p}K_{s,1}</math></b>	<b>6.37(1)</b>
<b><math>\text{p}K_{s,2}</math></b>	<b>9.27(1)</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0.41</b>

Der erste, deutlich schwach saure  $\text{p}K_s$ -Wert zeigt den hierfür typischen Sprung zu Beginn der Titration, da seine Pufferwirkung erst ab einem pH-Wert von ca. 5.4 in Erscheinung tritt, sodass bei einem pH-Wert von 4.07 zu Beginn der Titration ein sprunghafter Anstieg des Wertes zu verzeichnen ist, welcher, mit fortlaufender Titration, nachfolgend in das erste Puffergebiet des Liganden übergeht. Das zweite Puffergebiet um den  $\text{p}K_{s,2}$  zeigt keine nennenswerte Auffälligkeiten und bildet ein mit dem Auge wahrnehmbares Puffergebiet aus, welches mit einem Sprung nach Zugabe eines zweiten Äquivalents an KOH endet und in das Puffergebiet der Hydroxidionen übergeht, welche am Ende der Titration maßgebend sind. Ein Vergleich der Deprotonierungskonstanten mit dem Liganden  $\text{H}_3\text{daza}^{3+}$  ( $\text{p}K_{s,1} = 3.73$ ;  $\text{p}K_{s,2} = 6.78$ ;  $\text{p}K_{s,3} = 9.42$ ; 1.0 M  $\text{KNO}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup> zeigt, dass die Werte in einem vergleichbaren Rahmen liegen und keine nennenswerten Unterschiede offenbaren. Dabei gilt zu beachten, dass  $\text{p}K_{s,1}$  und  $\text{p}K_{s,2}$  des  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  den zweiten und dritten Deprotonierungskonstanten des  $\text{H}_3\text{daza}^{3+}$  entsprechen.

<sup>5</sup>  $K_s = [\text{LH}_{2-i}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_{3-i}]^{-1}$

### 1.2.3 Festkörperstruktur des protonierten Liganden

Im Zuge der Untersuchungen des Liganden dazol wurde - wie eingangs bereits erwähnt - im Jahr 1996 durch Liu et al.<sup>[10]</sup> eine Festkörperstruktur des Liganden mit der Formel „dazol·2HBr“ vorgestellt. Hierin wurde als Strukturmodell ein solches vorgeschlagen, worin neben dem nicht protonierten Liganden zwei diskrete HBr Moleküle vorliegen (Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 7.726(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.337(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.702(2) \text{ \AA}$ ). Wie die Autoren beschreiben, konnten sie Einkristalle aus bromsaurer Lösung züchten. Aufgrund der basischen endocyclischen Amine von dazol ist es allerdings so, dass bei pH-Werten im stark sauren Bereich diese Amine (in Lösung) praktisch vollständig protoniert vorliegen müssen, wobei der Gleichgewichtszustand in Lösung natürlich nicht zwangsläufig in der gleichen Form im Festkörper widerspiegelt werden muss. Dennoch erscheint es fraglich, warum eine so exotische Kristallstruktur beschrieben wird, in der neben dem Liganden - in seiner nicht protonierten Form - zwei diskrete HBr Moleküle vorliegen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit in einem neuen Ansatz zu einer neuen Kristallstrukturbestimmung des protonierten Liganden dazol in seiner HBr-Form Einkristalle aus bromsaurer Lösung synthetisiert. Es konnten farblose Nadeln erhalten werden, welche ebenfalls in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $R_1 = 3.72 \%$ ;  $wR_2 = 6.32 \%$ ) kristallisieren, mit Gitterkonstanten von  $a = 7.7005(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2774(5) \text{ \AA}$  und  $12.6853(6) \text{ \AA}$ , welche sehr nah an der ersten publizierten Struktur von Liu et al. liegen. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da die Autoren um Liu die Struktur gewiss nicht vollständig falsch verfeinert haben und somit die Gitterkonstanten aus beiden Strukturen prinzipiell - mit gewissen Fehlertoleranzen - übereinstimmen sollten; vorausgesetzt es handelt sich um die gleiche Phase, was in diesem Fall offensichtlich zutrifft. In Abbildung 8 ist die zugehörige Molekülstruktur des Liganden dargestellt. Im Prozess der Verfeinerung wurden alle aliphatischen Protonen mit einem „riding“ Modell verfeinert. Nach vollständiger anisotroper Verfeinerung konnten die aminischen Protonen, wie auch das Proton der Alkoholgruppe, auf einer Differenzfourierkarte eindeutig lokalisiert werden. Die gefundenen Positionen dieser Protonen wurden als solche mit ihren entsprechenden Orientierungen im Raum belassen und wurden nur in den Bindungslängen (OH:  $0.84(1) \text{ \AA}$ ; NH:  $0.88(1) \text{ \AA}$ ) einem definierten Wert durch einen „restraint“ unterworfen. Zwar zeigen die beiden Bromidionen in diesem Strukturmodell in unmittelbarer Umgebung etwas Restelektronendichte, diese ist jedoch am wahrscheinlichsten Abbrucheffekten bei der Fouriertransformation zuzuschreiben. Eine Lokalisation von Wasserstoffatomen an solch einer Position scheint alleine schon aufgrund der großen Elektronendichte des Bromids nahezu unmöglich zu sein. Tatsächlich zeigt sich auch, dass alle nicht-aliphatische Protonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromidionen ausbilden, was ein weiteres klares Indiz für Abwesenheit der von Liu postulierten

Protonen an den Bromidionen ist. Aus diesen Gründen scheint es angebracht zu sein, die endocyclischen Amine des Liganden dazol, in ihrer vollständig protonierten Form im Festkörper zu diskutieren, da eine solche Beschreibung ebenfalls die Situation in bromsaurer Lösung widerspiegelt und es daher von einem chemischen Standpunkt aus sinnvoller erscheint das Strukturmodell so aufzustellen. Dennoch, da die Lokalisation von Wasserstoffatomen in Kristallstrukturen, die aus Röntgendaten resultieren, generell ein zum Teil höchst grenzwertiges Unterfangen ist und im Wesentlichen auf Plausibilitätsüberlegungen basiert, kann sich in diesem speziellen Fall, in dem es um die Lokalisierung von labilen Protonen geht, die Diskussion nicht nur auf Daten aus der Röntgenbeugung stützen. Zur Klärung dieser Frage wurden deshalb zusätzliche IR-Spektren und IR-gekoppelte thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Sollte es tatsächlich so sein, dass die beiden endocyclischen Amine im Festkörper deprotoniert neben zwei HBr Molekülen vorliegen, so sollten die HBr-Moleküle aufgrund ihrer typischen Banden im IR-Spektrum des Festkörpers bei Wellenzahlen von ca.  $2700\text{ cm}^{-1}$  bis  $2400\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren sein<sup>[14]</sup>. Unglücklicherweise überdecken genau diesen Bereich sehr breite und intensive NH und OH zugehörige Schwingungsbanden (s. Abbildung 5).

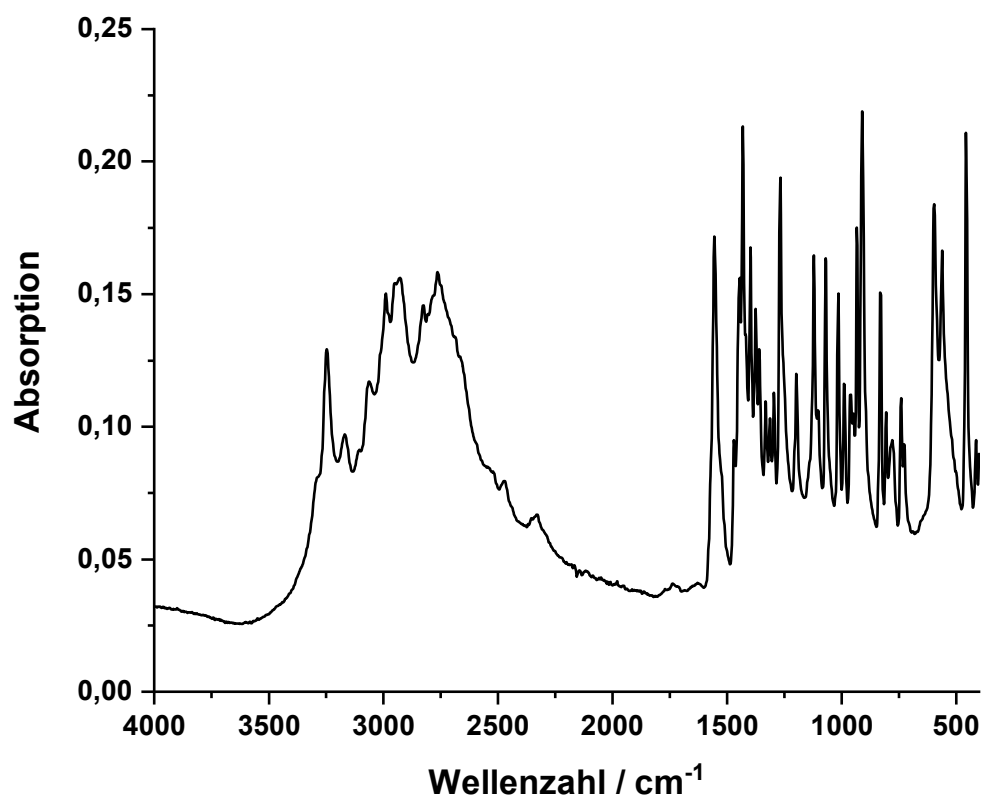


Abbildung 5: IR-Spektrum des Feststoffs  $\text{H}_2\text{dazol}(\text{Br})_2$ . Der für die HBr Isotopomere spezifische Bereich von  $2700\text{ cm}^{-1}$  bis  $2400\text{ cm}^{-1}$  wird von intensiven und breiten NH- und OH-Schwingungsbanden überdeckt.

Aufschlussreicher ist hingegen die thermogravimetrische Analyse. In einem ersten Durchlauf wurden 20 mg des Liganden einem konstanten  $N_2$  und  $O_2$  Gasstrom mit einer Durchflussrate von jeweils 20 mL/min und einem Temperaturgradienten von 10 K/min ausgesetzt. Zugleich wurde von den Abgasströmen ein IR-Spektrum gemessen. Eine graphische Zusammenfassung der Daten ist in Abbildung 6 gegeben.

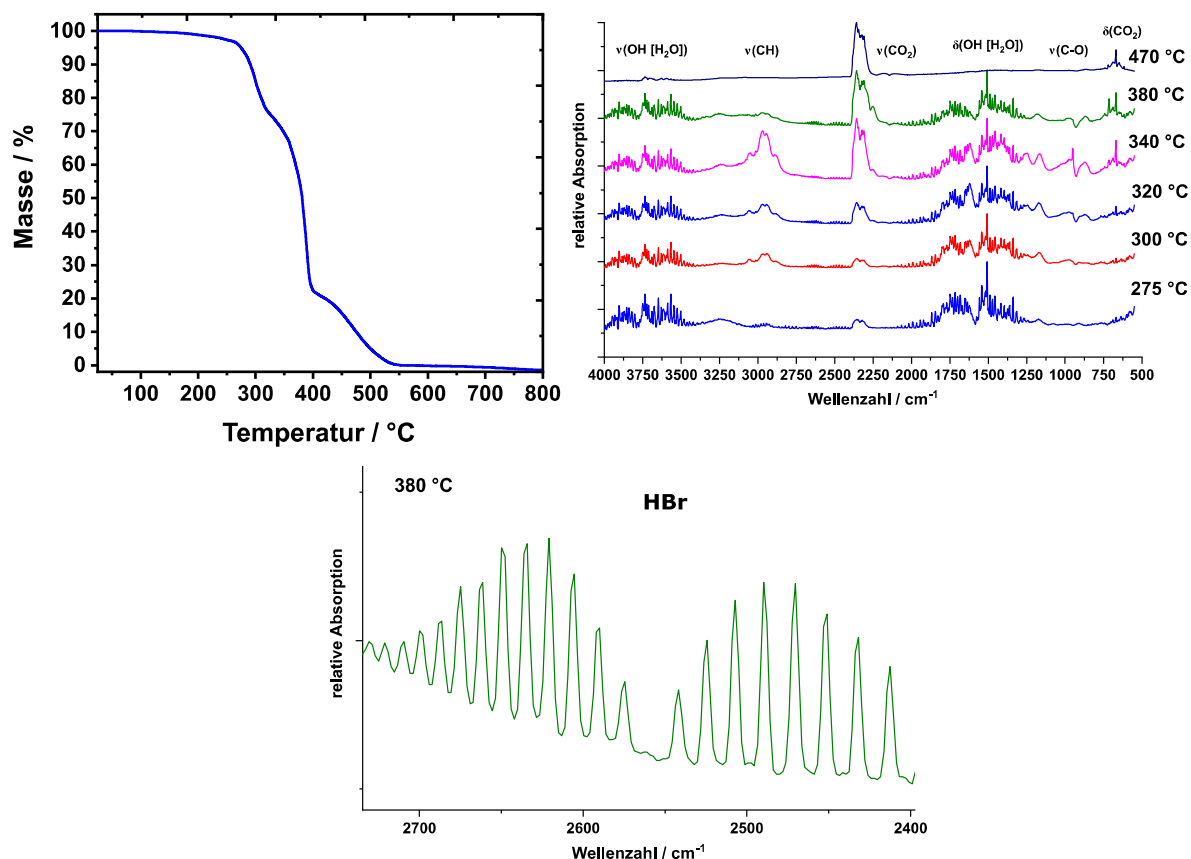


Abbildung 6: IR-gekoppelte thermogravimetrische Analyse von  $H_2dazol(Br)_2$  ( $\Delta T = 10$  K/min; Gasdurchstrom von  $N_2$  und  $O_2$  von jeweils 20 mL/min, Probemenge 20 mg).

Bis zu einer Temperatur von ca. 300°C wird kein signifikanter Masseverlust verzeichnet. Ab dann sind drei Sprünge im Masseverlust mit jeweils zwei kleinen Plateaus erkennbar, wobei sich der Ligand bis zu einer Temperatur von ca. 550°C nahezu vollständig zersetzt hat. Der erste Masseverlust beträgt ca. 22 % gefolgt von einem großen bei 400°C mit ca. 54 % und dem letzten ab 450°C mit wiederum ca. 22 %. Sollte HBr in dem Feststoff als diskrete Einheit vorliegen, so sollte sich dies (i) in einem signifikanten Verlust an Masse und (ii) im entsprechenden IR-Spektrum des Abgases bemerkbar machen. Der zweite große Masseverlust kommt dabei einem möglichen Verlust an HBr mit  $\sim 54$  % am nächsten ( $M_w$  (Ligand) = 290.12 g/mol, vgl. „Experimenteller Teil“ Verbindung 4); theoretisch würden ca. 56 % erwartet werden. Allerdings sprechen zwei weitere Aspekte gegen die Zuordnung dieses Bereiches zu HBr. Zum einen



wäre zu erwarten, dass HBr - falls es im Festkörper undissoziiert vorliegt und während des Erhitzungsvorgangs aus der Probe austritt - ebenfalls in einer beträchtlichen Menge im IR-Spektrum zu sehen wäre. Abbildung 6 zeigt, dass die für HBr typische Bande (Maximum bei 380°C vergrößert) nur im Untergrund zu erkennen ist. Dies spricht vielmehr dafür, dass sich hier HBr in situ, in kleinen Mengen während der Zersetzung bildet und zwar offensichtlich über mehr oder minder den kompletten Temperaturbereich. Sollte der große Masseverlust mit den beobachteten 54 % tatsächlich dem HBr zugeordnet werden können, so müsste sich dies in einem intensiven Signal im IR-Spektrum widerspiegeln, was nicht der Fall ist. Dies spricht klar für ein ionisches Modell des Festkörpers des Liganden, in dem die endocyclischen Amine protoniert vorliegen. Um ausschließen zu können, dass dieses Ergebnis eventuell durch den Zustrom von reinem Sauerstoff in irgendeiner Art und Weise verfälscht werden könnte, wurde eine zweite thermogravimetrische Analyse, diesmal nur mit einem konstanten N<sub>2</sub> Strom (20 mL/min) und ansonsten völlig identischen Parametern, durchgeführt.

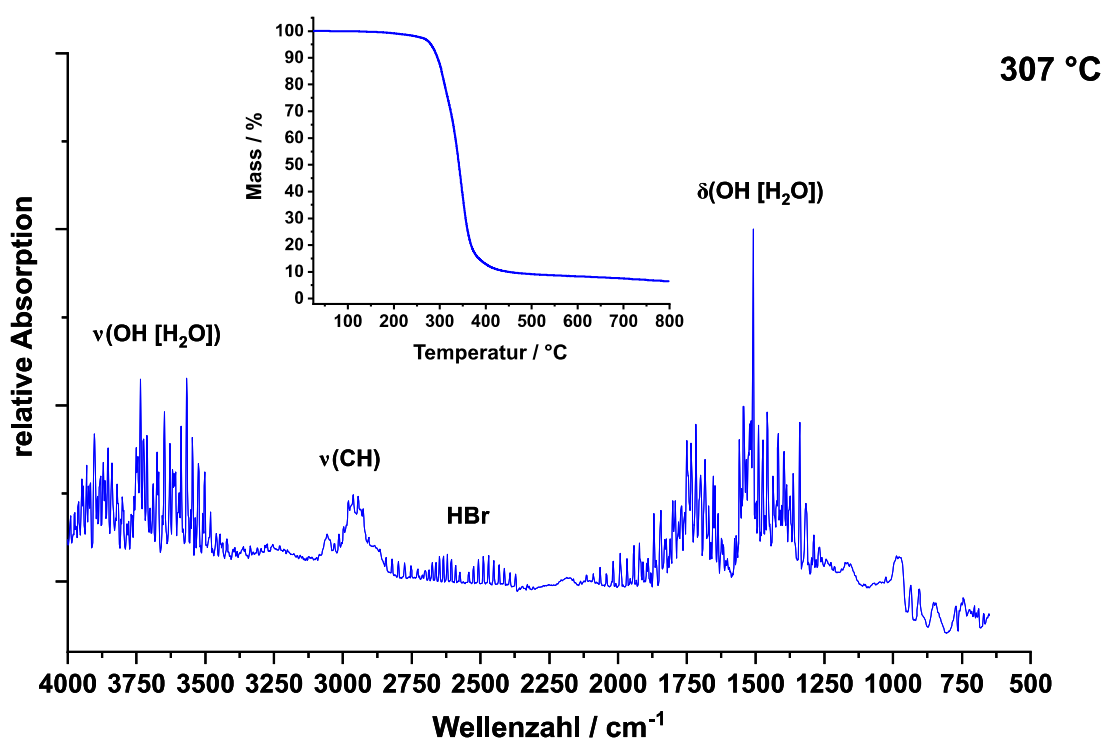


Abbildung 7: IR-gekoppelte thermogravimetrische Analyse von H<sub>2</sub>dazol(Br)<sub>2</sub> bei 307°C. Gemessen wurde mit einem konstanten N<sub>2</sub> Gasstrom (20 mL/min) und einem konstanten Temperaturgradienten (10 K/min).

Der einzige Sprung im Masseverlust (90 %) tritt bei ca. 300°C bis 400°C auf. Das IR-Spektrum des Abgases zeigt diesmal die typische Bande für HBr, allerdings erneut mit sehr geringer Intensität, sodass erneut eine in situ Bildung am wahrscheinlichsten ist. All diese Befunde zeigen somit keine konkreten Anhaltspunkte für das Vorliegen diskreter HBr Moleküle im Festkörper, sodass eine ionische Beschreibung des Strukturmodells, mit protonierten Aminen, chemisch sinnvoller und ratsamer erscheint.

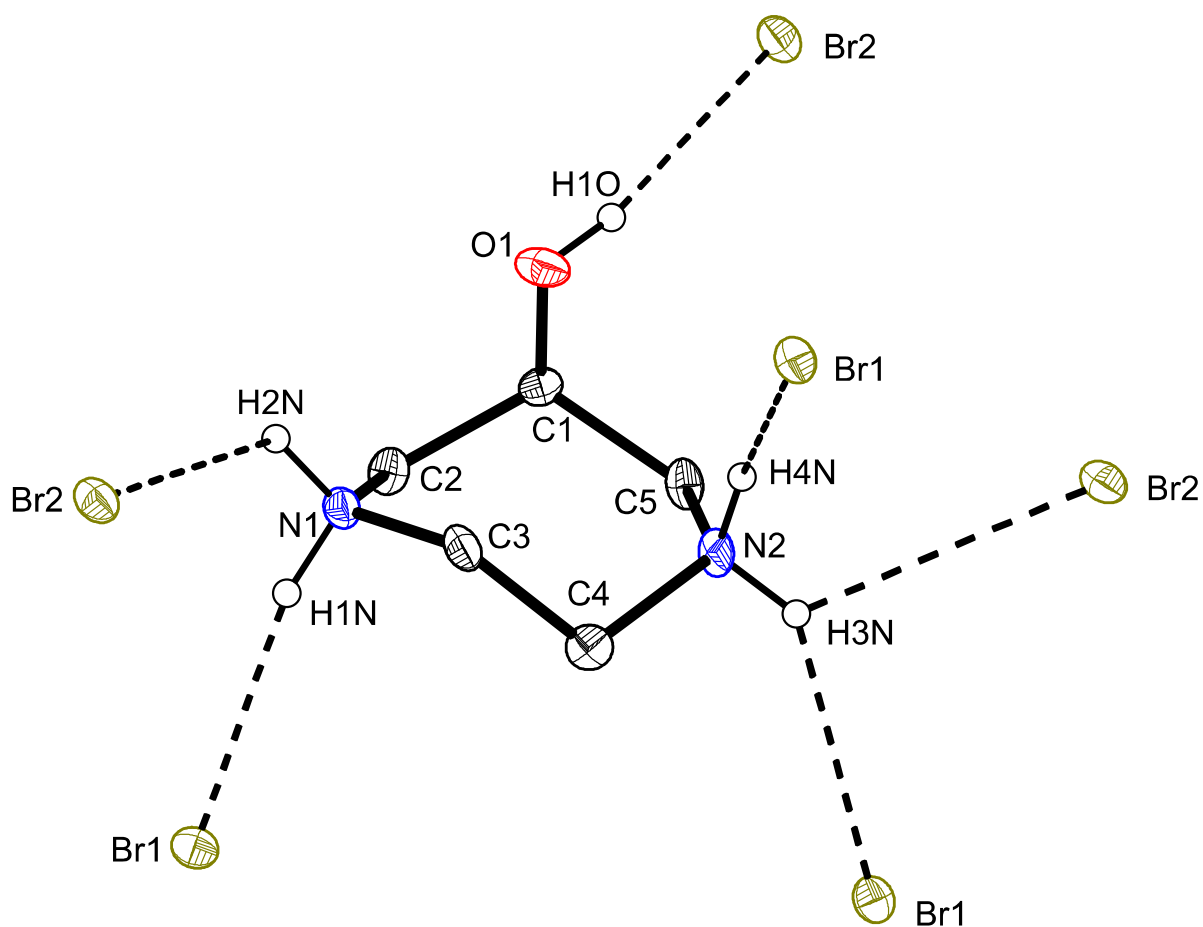


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  in seiner Hydrobromidform. Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromidionen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Aliphatische Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % und Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit einem beliebig gewählten Radius dargestellt.

Ein interessanter Aspekt der Kristallstruktur ist die Tatsache, dass der vollständig protonierte Ligand in einer der 65 Sohncke Raumgruppen kristallisiert. Dieser Raumgruppentyp ist ausschließlich nicht-zentrosymmetrischen Strukturen vorbehalten und somit jenen, die in einer chiralen bzw. enantiomerenreinen Form kristallisieren. Zwar zeigt der Ligand (in Lösung)  $C_s$ -Symmetrie, allerdings ist dies das Resultat einer schnellen Umwandlung zwischen zwei „twisted-chair“ Konformationen, sodass in NMR-Spektren  $C_s$ -Symmetrie beobachtet wird. Im Festkörper kristallisiert er in einer chiralen twisted-chair Konformation aus. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass die Ethylendiamin-Einheit (N1-C3-C4-N2 Fragment) im Kristall nicht in einer ekliptischen, sondern viel mehr in einer gestaffelten Anordnung vorliegt. Tatsächlich misst der Torsionswinkel des N1-C3-C4-N2-Fragments  $88^\circ$ , sodass sich die Wasserstoffatome, welche an C3 und C4 gebunden sind, nahezu optimal ausweichen können. In der Literatur<sup>[6]</sup> wurde in diesem Zusammenhang bereits die Rolle des Ethylendiamin-Fragments auf die Stabilitäts-

konstanten von Metallkomplexen ausgewählter Metallkationen mit dem Liganden daza eingehend diskutiert. Die - bei facialer Koordination - erzwungene ekliptische Anordnung der aliphatischen Wasserstoffatome des Ethylendiamin-Fragments wirkt sich direkt negativ auf die Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen aus, da jene deutlich geringere Stabilitätskonstanten aufweisen, als es ursprünglich erwartet wurde. So wundert es folglich nicht, dass der vollständig protonierte Ligand  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  eine ekliptische Konformation eben jenes Strukturelements umgeht. Solche siebengliedrigen Ringsysteme sind ferner für ihre außerordentliche Flexibilität bekannt und vermögen eine Vielzahl von unterschiedlichen Konformationen einzunehmen<sup>[15–21]</sup>. Eine Beschreibung der in dieser Struktur adaptierten Konformation des 7-Ringes im Sinne der Puckering-Parameter nach Cremer & Pople<sup>[22]</sup> weist der Molekülstruktur exakt vier Werte zu. Diese unterteilen sich in zwei Amplitudenwerte  $q_2$  und  $q_3$  (Angabe in Å) und in zwei Phasenwerte,  $\phi_2$  und  $\phi_3$  (Angabe in °) und können durch Vergleich mit den von Boessenkool & Boeyens<sup>[21]</sup> berechneten Werten für typische ideale Konformationen eindeutig zugeordnet werden. Für  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  ergeben sich diese zu:  $q_2 = 0.51 \text{ Å}$ ;  $q_3 = 0.65 \text{ Å}$ ;  $\phi_2 = 87^\circ$ ;  $\phi_3 = 92^\circ$  (Reihenfolge der Ringparametrisierung: N1, C2, C1, C5, N2, C4, C3). Diese indizieren eindeutig eine nahezu ideale „twisted-chair“ (TC) Konformation des 7-Ringes. Für die Struktur von Liu *et al.*<sup>[10]</sup> ergeben sich zum Vergleich folgende Puckering-Parameter:  $q_2 = 0.52 \text{ Å}$ ;  $q_3 = 0.69 \text{ Å}$ ;  $\phi_2 = 87^\circ$ ;  $\phi_3 = 94^\circ$  (Reihenfolge der Ringparametrisierung: N1, C2, C1, C3, N2, C4, C5), woraus ersichtlich ist, dass beide Molekülstrukturen faktisch eine identische Ringfaltung besitzen (s. Abbildung 9). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass zum einen die letztgenannte Struktur invertiert werden musste, da diese in genau der anderen enantiomeren Form kristallisierte und somit ein Vergleich der Puckering-Parameter nicht direkt möglich gewesen wäre<sup>[23]</sup> und zum anderen die Autoren eine andere Nomenklatur für ihre Atome wählten, sodass diese - für die gleiche Position - anders benannt sind als die hier vorgestellte Struktur (vgl. Ringparametrisierungen). Die isoclinale Position in  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  nimmt dabei

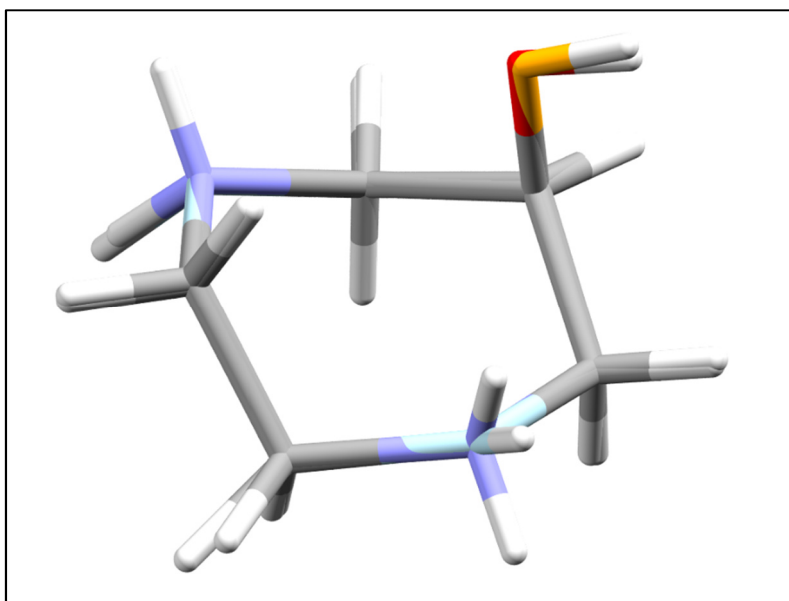


Abbildung 9: Overlay der beiden Molekülstrukturen des Liganden  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  aus der hier vorgestellten Struktur (Sauerstoffatom: Rot und Amine: Dunkelblau) und dazol aus der Struktur von Liu *et al.* (Sauerstoffatom: Orange; Amine: Hellblau).

zum einen die letztgenannte Struktur invertiert werden musste, da diese in genau der anderen enantiomeren Form kristallisierte und somit ein Vergleich der Puckering-Parameter nicht direkt möglich gewesen wäre<sup>[23]</sup> und zum anderen die Autoren eine andere Nomenklatur für ihre Atome wählten, sodass diese - für die gleiche Position - anders benannt sind als die hier vorgestellte Struktur (vgl. Ringparametrisierungen). Die isoclinale Position in  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  nimmt dabei

das Stickstoffatom N1 ein, da dieses auf einer pseudo- $C_2$ -Achse liegt, welche die gegenüberliegende C5-N2-Bindung schneidet. Die OH-Gruppe nimmt in der Struktur eine axiale Position, statt äquatorialer Position, ein. In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist die Tatsache, dass dies auch für den Liganden in wässriger Lösung der Fall ist, da die geringen Kopplungskonstanten für das Wasserstoffatom an C1 (tt,  $J = 5.4$  Hz,  $J = 1.5$  Hz) eine axiale Stellung der OH-Gruppe klar indizieren.

Tabelle 2: Auswahl verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen. Oben: Als signifikant eingestufte Typen. Die in Klammern eingefassten fett gedruckten Kleinbuchstaben dienen als Platzhalter bei der Diskussion des Graphensatzes. Unten: Potentielle, aber nicht in die Diskussion mit einbezogene Wasserstoffbrücken

D–H $\cdots$ A	D–H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	D–H $\cdots$ A (°)
<b>(f)</b> O(1)-H(10) $\cdots$ Br(2)	0.84(5)	2.42(4)	3.244(4)	170(8)
<b>(a)</b> N(1)-H(1N) $\cdots$ Br(1)	0.88(3)	2.36(4)	3.230(5)	167(6)
<b>(b)</b> N(1)-H(2N) $\cdots$ Br(2) <sup>i</sup>	0.88(3)	2.80(7)	3.323(6)	120(5)
<b>(c)</b> N(2)-H(3N) $\cdots$ Br(1) <sup>ii</sup>	0.88(2)	2.69(5)	3.423(6)	142(6)
<b>(e)</b> N(2)-H(4N) $\cdots$ Br(1) <sup>iii</sup>	0.88(6)	2.55(5)	3.355(7)	153(5)
<b>(d)</b> N(2)-H(3N) $\cdots$ Br(2) <sup>iv</sup>	0.88(2)	2.92(7)	3.433(6)	119(6)
C(2)-H(2A) $\cdots$ O(1) <sup>v</sup>	0.99	2.54	3.281(8)	131
C(2)-H(2B) $\cdots$ Br(2) <sup>vi</sup>	0.99	2.90	3.853(7)	162
C(3)-H(3B) $\cdots$ O(1)	0.99	2.50	2.971(8)	109
C(4)-H(4A) $\cdots$ Br(2) <sup>vii</sup>	0.99	2.88	3.692(7)	140

Symmetrieoperationen: i)  $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$ ; ii)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; iii)  $1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ; iv)  $1-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; v)  $1/2+x, 3/2-y, 1-z$ ; vi)  $3/2-x, 1-y, -1/2+z$ ; vii)  $1/2-x, 1-y, -1/2+z$ .

Es ist dabei unerheblich, ob sich der Ligand hierin in seiner vollständig protonierten Form oder in seiner vollständig deprotonierten Form befindet, was im Hinblick auf die Diskussion von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen interessant ist, da dies ein starker Hinweis ist, dass die Alkoholgruppe nicht als H-Brücken-Akzeptor für intramolekulare Wasserstoffbrücken fungiert und jene somit als vernachlässigbar schwach betrachtet werden können<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Sollte die OH-Gruppe als H-Brücken-Akzeptor dienen, so sollte eine axiale Stellung für saure pH-Werte erwartet werden, da in diesem Bereich die endocyclischen Amine protoniert vorliegen. Im Zuge der Deprotonierung der endocyclischen Amine wäre es zu erwarten, dass die H-Brückenbindung nicht mehr vorhanden ist und die OH-Gruppe eine (günstige) äquatoriale Position einnimmt, wodurch sich die Kopplungskonstanten des C1-ständigen H-Atoms hin zu kleineren Werten verschieben sollten.

Demgegenüber steht ein ausgeprägtes Netzwerk von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wobei  $\text{Br}^-$  die einzigen Akzeptoren in dem Netzwerk sind. Wie bereits in Abbildung 8 angedeutet, bildet jedes nicht-aliphatische Wasserstoffatom mindestens eine Wasserstoffbrücke zu einem nahe gelegenen Bromidion aus. Zwischen den einzelnen H-Brückenbindungen gibt es allerdings - zum Teil - deutliche Unterschiede, wobei insbesondere auffällt, dass kürzere  $\text{H}\cdots\text{A}$  ( $\text{A}$  = Akzeptor) Abstände mit tendenziell linearen  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  ( $\text{D}$  = Donor) Winkeln korrelieren, wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Auf der Suche nach weiteren potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen fallen gewiss auch andere potentielle Kandidaten auf, welche in diese Diskussion keinen Einzug fanden. Welcher Natur diese sind und warum diese nicht als signifikante H-Brückenbindungen klassifiziert werden, soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Die im unteren Teil von Tabelle 2 aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen stammen alle ausschließlich von aliphatischen Donoren ab. Selbst bei Anwendung des klassischen van der Waals-Kriteriums zur Klassifizierung von Wasserstoffbrückenbindungen ist ersichtlich, dass eben jene auch darunter fallen. Zumal sich die  $\text{H}\cdots\text{A}$  Abstände in der Tat nicht substantiell unterscheiden und prinzipiell alle  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  Winkel eine ausgeprägte Tendenz zur Linearität hin aufweisen, sollte es an dieser Stelle angebracht sein die Entscheidung aliphatische H-Brückenbindungen in diesem Fall nicht zu den Signifikanten zählen zu „müssen“, zu verteidigen. Zweifelsohne ist es so, dass H-Brückenbindungen, welche von polaren Donorgruppen stammen, eine viel stärkere Bindung an den Tag legen, als solche, welche von aliphatischen Donorgruppen resultieren. Es gilt allerdings zu beachten, dass der Ligand  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  in seiner vollständig protonierten Form in seiner Gesamtheit betrachtet werden muss und das bedeutet letztlich auch, dass in dem Molekül sowohl polare als auch aliphatische Donorgruppen vorhanden sind, welche alle einer, durch den 7-Ring, vorgegebenen Rigidität unterworfen sind. Unter diesem Aspekt erscheint es daher sinnvoll anzunehmen, dass die „schwachen“ H-Brückenbindungen ein unmittelbares Resultat der Faltung des 7-gliedrigen Ringes sind, welche in erster Linie durch die Ausbildung von polaren H-Brückenbindungen diktiert wird. Letztere sind in der vorliegenden Kristallstruktur nicht nur lokal begrenzt, sondern bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei spielen die Bromidionen eine zentrale Rolle, indem sie alle protonierten Ligandmoleküle auf unterschiedliche Art und Weise miteinander verknüpfen, sodass die [100], [010] und [001]-Ebenen alle miteinander über starke, polare Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt sind. Hierbei werden typische, wiederkehrende Muster ausgebildet, die sich als diskrete und unendlich fortsetzende Ketten oder auch als cyclische Motive beschreiben lassen. Im Hinblick auf die im nächsten Kapitel folgende Beschreibung von Kristallisaten zwischen  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  und KCl sowie KBr sollen diese Muster kurz im Sinne einer

Graphensatz-Analyse<sup>[12]</sup> beschrieben und veranschaulicht werden. Um eine möglichst anschauliche Darstellung der Muster in dieser Struktur vorzunehmen, wird sich auf die Hervorhebung von cyclischen Motiven bei der graphischen Darstellung beschränkt.

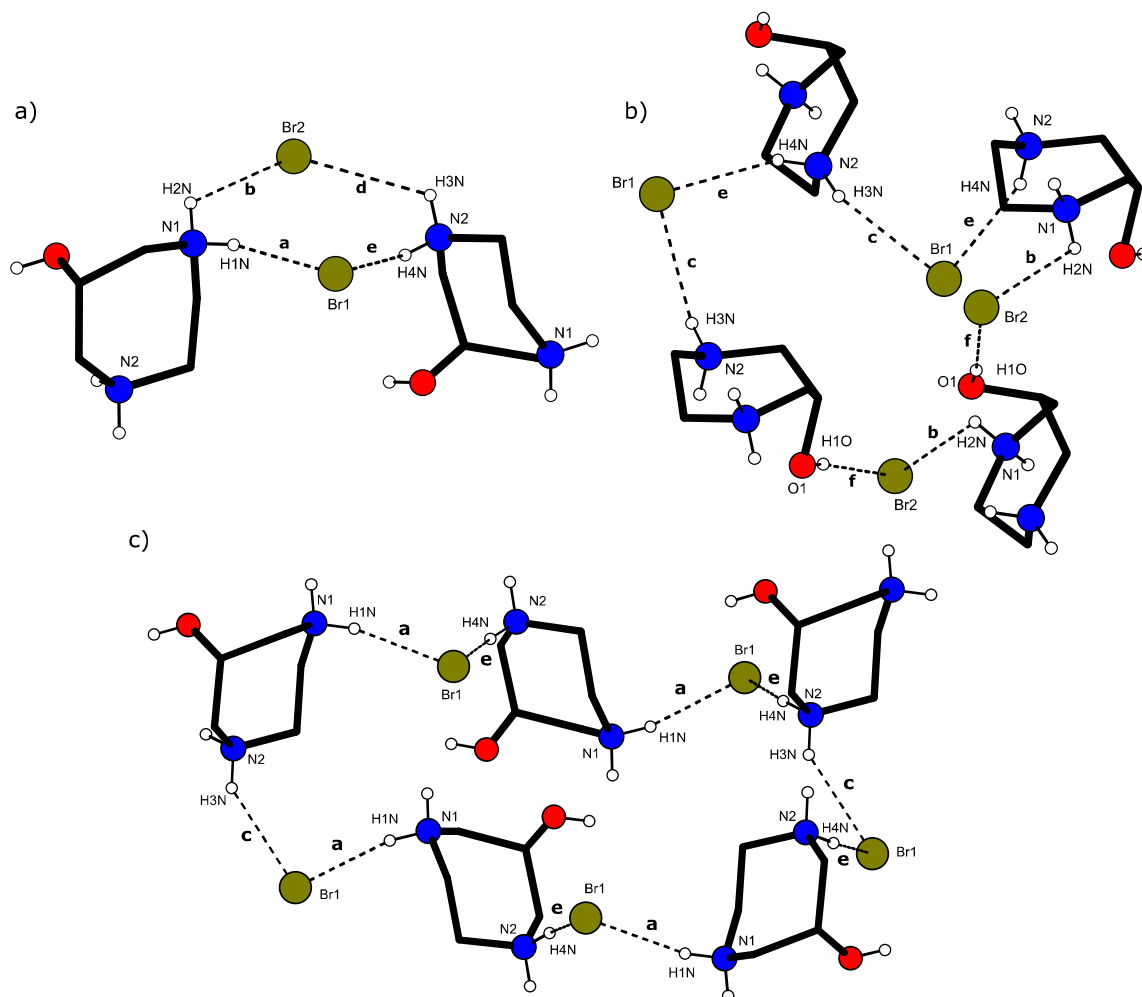


Abbildung 10: a) Das  $R_4^2(8)$  (aedb), b) das  $R_8^4(25)$  (bfbfcede) und c) das  $R_{10}^5(32)$  (acaeaeceae) Motiv aus der Graphensatz-Analyse des Liganden  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$ . Das cyclische Kohlenstoffgrundgerüst des Liganden ist als schwarzer Rahmen dargestellt. Sauerstoffatome sind in Rot, Stickstoffatome in Blau gezeichnet. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linie dargestellt und mit den dazugehörigen Deskriptoren versehen.

Die in Tabelle 2 verwendeten Abkürzungen für die Wasserstoffbrückenbindungen werden nachfolgend angewandt. Cyclische Motive treten erst ab einer Beteiligung von mindestens drei unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen auf (Niveau 3) und gehören allgemein zur  $R_{10}^5$  „Familie“, welche mit einer Beteiligung von zehn Brückenbindungen bereits äußerst komplex aufgebaut ist und nur durch den Vertreter  $R_{10}^5(32)$  (acaeaeceae) (s. Abbildung 10 c) repräsentiert werden soll (insgesamt gehören hierzu sechs Motive:  $R_{10}^5(26)$  (aceceaecec);  $R_{10}^5(32)$  (acacecacae);  $R_{10}^5(35)$  (bdbdfdbdbf);  $R_{10}^5(35)$  (bdbfbdfbdf);  $R_{10}^5(35)$  (bdfdfbdfdf)). Ferner

sind bei einer maximalen Beteiligung von vier unterschiedlichen Wasserstoffbrücken (Niveau 4) lediglich drei weitere cyclische Motive auffindbar. Hierbei gehört das  $R_4^2(8)$  Motiv (a-edb) (s. Abbildung 10 a) sicherlich zum einfachsten dieser Art. Die letzten zwei verbliebenen  $R_7^4(23)$  (acacdfdf) und  $R_8^4(25)$  (bfbfcece) (s. Abbildung 10 b) sind wiederum deutlich komplexer aufgebaut. Neben diesen findet sich ebenso eine Vielzahl an diskreten sowie unendlich verlaufenden Ketten, welche hier nicht im Detail angesprochen werden sollen. Erwähnenswert ist allerdings, dass sich solche Motive nur auf Niveau 2 und 4 beschränken, da auf Niveau 3 ausschließlich die kompliziertesten cyclischen Motive auftreten.

### 1.3 Kokristalle von KX und H<sub>2</sub>dazolX<sub>2</sub> (X = Cl, Br)

#### 1.3.1 Übersicht

Beide Strukturen können gewonnen werden, indem der Ligand in seiner vollständig deprotonierten Form (s. AAV 2) durch HCl bzw. HBr ( $c \sim 6$  M) protoniert wird. Nach Zugabe an genau einem Äquivalent an KCl bzw. KBr können entsprechende Kokristalle durch simples Eindampfen erhalten werden. In den zwei verwandten Strukturen kristallisiert  $H_2L^{2+}$  (L = dazol) zusammen mit  $\{[K(\mu_2-Cl)_3]^{2-}\}_\infty$  (**15**) und  $\{[K(\mu_2-Br)_3]^{2-}\}_\infty$  (**16**) in den Raumgruppen  $P2_1/n$  ( $a = 8.9243(2)$  Å,  $b = 7.5163(2)$  Å,  $c = 16.7098(5)$  Å,  $\beta = 97.3310(18)^\circ$ ) und  $P2_12_12_1$  ( $a = 9.9332(6)$  Å,  $b = 15.0113(9)$  Å,  $c = 7.9999(4)$  Å), respektive. In beiden Strukturen bilden die anionischen Strukturelemente eindimensionale halogenidverbrückte, oktaedrische, polymere Kolumnen, wobei jede sich entlang einer Dimension ausbreitet. Das Verknüpfungsmuster in diesen Kolumnen ist eine Kette aus flächenverknüpften Oktaedern, in welchen immer genau ein Halogenidion zwei oktaedrisch koordinierte Kaliumionen verbrückt und hierdurch die  $\{[K(\mu_2-X)_3]^{2-}\}_\infty$  anionischen polymeren Ketten gebildet werden. In beiden Kristallstrukturen können diese kolumnaren Koordinationspolyeder - isoliert betrachtet - durch die monokline Stabgruppe (rod group)  $p112_1$  beschrieben werden<sup>[24]</sup>. Hierbei ist  $H_2L^{2+}$  um diese Kolumnen herum so angeordnet, dass in beiden Fällen ein intensiv ausgeprägtes Wasserstoffbrücken-Netzwerk resultiert. So wird in Struktur **15** ein dreidimensionales, in Struktur **16** allerdings nur ein zweidimensionales H-Brücken-Netzwerk etabliert. In letztgenannter Struktur sind diese Wechselwirkungen nur in der ac-Ebene zu finden, was innerhalb der Kristallstruktur zur Ausbildung von Schichten führt, die in b Richtung aufeinander gestapelt sind. An dieser Stelle zeigt eine detaillierte Graphensatz-Analyse die Gemeinsamkeiten sowie die Unterschiede der beiden Kristallstrukturen, welche durch unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auftreten, auf. Neben den klassischen H-Brücken, die von den anwesenden polaren Gruppen, sprich  $-NH_2^+$  und  $-OH$ , stammen, werden auch solche als präsent diskutiert, die von aliphatischen  $-CH_2$  Gruppen herrühren. Insbesondere wird gezeigt, dass eben jene nicht nur aufgrund simpler Packungseffekte bzw. der Rigidität des Diazepangrundgerüsts des Liganden auftreten. Ein Blick in die Literatur<sup>[25,26]</sup> zeigt eine mit diesen beiden verwandte Struktur mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-diium - besser bekannt als  $H_2dabco^{2+}$  - und  $\{[K(\mu_2-Cl)_3]^{2-}\}_\infty$ , worin der anionische Bestandteil auch eindimensionale Kolumnen aus flächenverknüpften Oktaedern bildet. Nach bestem Wissen ist die hier vorgestellte Struktur **16** die erste ihrer Art. Im Folgenden werden die Strukturen **15** und **16** (vgl. „Experimenteller Teil“) in ihren Molekül- und Kristallstrukturen sowie den Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben.



### 1.3.2 Beschreibung der Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$

Abbildung 11 zeigt zwei Ausschnitte aus den Kristallstrukturen **15** und **16**, welche jeweils das  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  Kation und Fragmente aus den  $\{[\text{K}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{2-}\}_\infty$  und  $\{[\text{K}(\mu_2\text{-Br})_3]^{2-}\}_\infty$  Strukturelementen respektive beinhalten. Letztere sind zudem als Polyeder dargestellt, um die flächenverknüpften Oktaeder als Kolumnen besonders hervorzuheben. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (welche von polaren Donorgruppen stammen) sind für jedes organische Kation in beiden Strukturen als gestrichelte Linie gezeigt. Die einzigen Akzeptoren für diese intermolekularen Wasserstoffbrücken sind die Halogenidliganden der anionischen Koordinationspolymere. Dieser Umstand gewinnt bei der Diskussion der H-Brückenwechselwirkungen an besonderer Bedeutung.

Siebenringe sind im Allgemeinen für die Ausbildung von chair (C) und twisted-chair (TC) Konformationen bekannt. Dabei können sich diese Konformationen relativ einfach im Sinne einer Pseudorotation ineinander umwandeln und sind dadurch recht flexibel in ihrer intramolekularen Bewegungsfreiheit. Die Ausbildung einer bestimmten Konformation wird dabei durch die Art der beteiligten Atome maßgeblich beeinflusst. So spielt beispielsweise der Protonierungsgrad einer basischen Verbindung, wie in diesem Fall des Liganden, eine maßgebliche Rolle. Insbesondere die Konformationsanalyse von Siebenringen kennt neben der klassischen Beschreibung durch Puckering-Parameter<sup>[21,22]</sup>, wie sie in dem vorangegangenen Kapitel angewandt wurde, eine weitere Methode, welche von Entrena et al. 1997<sup>[27]</sup> am Beispiel der Verbindung Oxepan beschrieben wurde. Bei der von ihnen beschriebenen Methode definieren die Autoren eine Spiegelebene  $\sigma$  und eine  $C_2$ -Drehachse als Symmetrieelemente mit dem entsprechenden Hinweis, dass bei Siebenringen, welche solche echten Symmetrieelemente nicht enthalten, stattdessen so genannte Pseudosymmetrieelemente verwendet werden, namentlich pseudo-Spiegelebene und -Drehachse. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem Nomenklatursystem von Entrena entspricht die Position des Sauerstoffatoms in Oxepan dem C1 Atom in den beiden Strukturen **15** und **16**. Da der Bezugspunkt und die Richtung der Torsionswinkelanalyse beliebig sind, ist das hier angewendete Protokoll zur Nomenklatur der Molekülstrukturen strikt das gleiche wie jenes, welches von den Autoren verwendet worden ist. Dem folgend wird ersichtlich, dass in der Kristallstruktur **15** die unikale isoclinale Position von dem Stickstoffatom N2 eingenommen wird und die pseudo- $C_2$ -Achse die gegenüberliegende N1-C2 Bindung schneidet. Dies spricht somit ganz klar für eine TC-Konformation der hier vorliegenden Molekülstruktur. Da allerdings kein echtes Symmetrieelement zweiter Art in der Molekülstruktur von  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  vorliegt, ist das Molekül chiral.

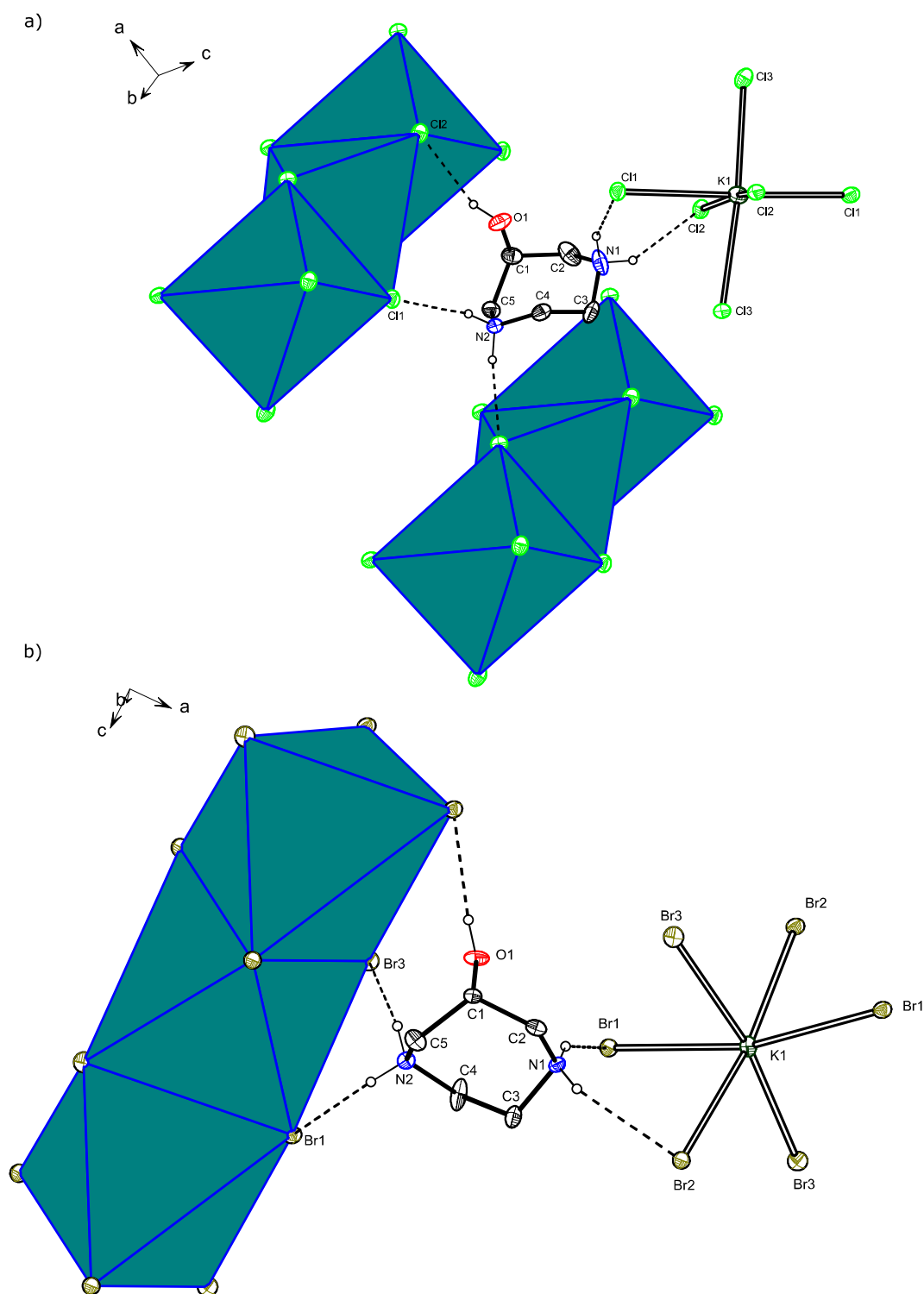


Abbildung 11: Ausschnitt der Kristallstruktur aus a)  $\text{H}_2\text{L}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{2-}\}_\infty$  (Raumgruppe  $\text{P}_{21/n}$ ) und b)  $\text{H}_2\text{L}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Br})_3]^{2-}\}_\infty$  (Sohncke Raumgruppe  $\text{P}_{212121}$ ). Gezeigt ist der vollständig protonierte Ligand 1,4-Diazepan-6-ol in seiner Umgebung mit den  $\{[\text{K}(\mu_2\text{-X})_3]^{2-}\}_\infty$  Kolumnen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; respektive). Aliphatische Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Nur starke Wasserstoffbrückenbindungen - ausgehend von den polaren Donorgruppen  $-\text{NH}_2^+$  und  $-\text{OH}$  - sind dargestellt. Die einzigen Akzeptoren für diese sind die Halogenidliganden, welche an  $\text{K}^+$  koordinieren. Die Darstellung der Kolumnen als Polyeder soll die Flächenverknüpfung der Oktaeder in den Vordergrund rücken. Im Gegensatz zu Struktur **15** bildet  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  in Struktur **16** ausschließlich H-Brückenbindungen zu zwei benachbarten Kolumnen aus. Schwingungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius eingezeichnet.

Die Situation im Kristall gestaltet sich aufgrund der Zentrosymmetrie der Raumgruppe  $P2_1/n$  allerdings derart, dass beide enantiomeren Formen präsent sind. Hierbei kann die Erzeugung des Enantiomerenpaares sowohl durch die vorhandene Gleitspiegelebene  $n$  als auch durch die Inversionszentren erfolgen. Beide Enantiomere können somit als TC1 und TC4 Konformer ausgewiesen werden (s. Abbildung 12). Dabei müssen nicht die Vorzeichen der Torsionswinkel für beide Enantiomere bestimmt werden. Sind einmal die Werte für ein Enantiomer bekannt, so ergeben sich die korrespondierenden Werte für das andere Enantiomer durch einfache Änderung der Vorzeichen.

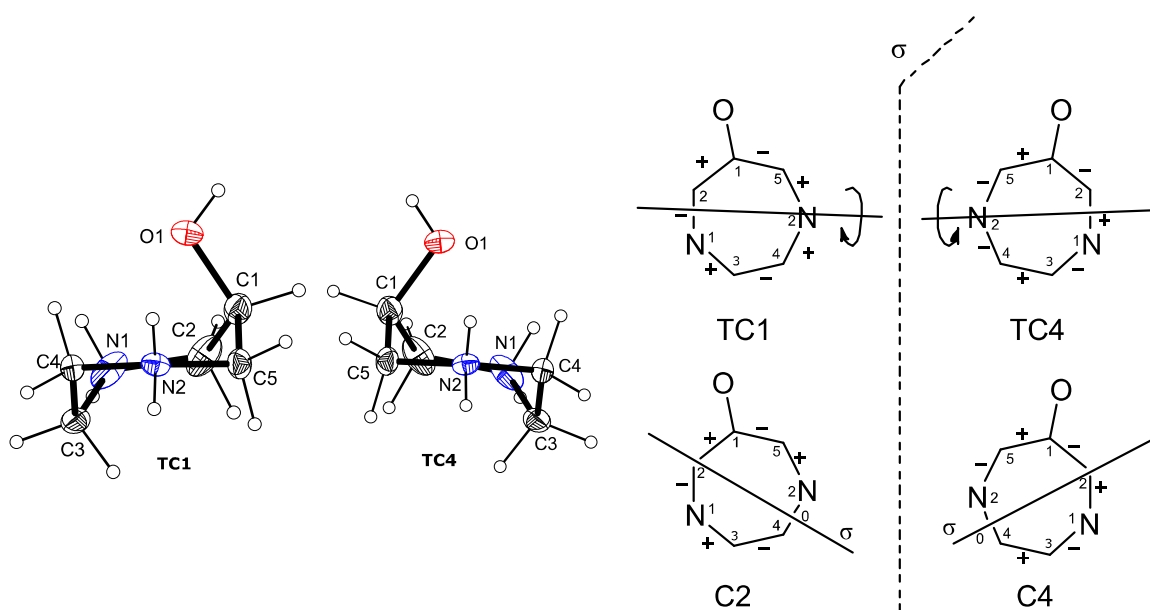


Abbildung 12: Links: Das Enantiomerenpaar der Molekülstruktur aus **15**. Der Blick ist frontal auf die isoclinale Position des Atoms N2 gerichtet. Die pseudo- $C_2$ -Achse schneidet die gegenüberliegende N1-C2 Bindung. Rechts: Dargestellt sind die Grundkörper des Liganden dazol in den im Kristall auftretenden TC1 und TC4 Konformationen. Die Nummerierungen innerhalb des Diazepangrundgerüsts beziehen sich auf diejenigen, der links dargestellten TC1 und TC4 Konformeren in der ORTEP-Darstellung. Die einzelnen Bindungen sind mit den entsprechenden Vorzeichen der zugehörigen Torsionswinkel versehen. Rechts unten: Zur Verdeutlichung der Pseudorotation innerhalb des Diazepangrundgerüsts ist ein Übergang (von zwei möglichen) zur C2- bzw. C4-Konformation mit der entsprechenden Lage der pseudo-Spiegelebene und den dazugehörigen Vorzeichen der Torsionswinkel gezeigt.

Demgegenüber gestaltet sich die Situation in der Kristallstruktur **16** ein wenig anders. Beim Versuch zur Benennung der Konformation der Molekülstruktur nach Entrena et al. kann nicht eindeutig zwischen einer C- und einer TC-Konformation unterschieden werden, da die Faltung des Siebenringes sich derart gestaltet, dass die Konformation weder eine reine C- noch eine TC- Nomenklatur erlaubt. Im Gegensatz zur Struktur **15**, kristallisiert Verbindung **16** in einer Sohncke Raumgruppe und liegt somit im Kristall als enantiomerenreine Verbindung vor. Die Besonderheit hierbei ist allerdings, dass der Kristall als Inversionszwillings gewachsen ist (Domänenverhältnis, 80:20) und jede Domäne eines der beiden Enantiomere enthält. In Anlehnung an Struktur **15** bedeutet dies, dass eine Domäne ein Enantiomer enthält, dessen Konformation

zwischen TC1 und C2 und die andere jenes enthält, dessen Konformation zwischen TC4 und C4 liegt. Die Beschreibung dieser Konformation mag vielleicht etwas unschön erscheinen, spiegelt aber die Natur der Pseudorotation in 7-gliedrigen Ringen wider, welche nicht diskret, sondern viel mehr kontinuierlich abläuft.

In Anbetracht dessen bietet sich die Berechnung der Puckering-Parameter an, da somit eine mathematisch präzise Aussage über die Faltung des Diazepangrundgerüsts des Liganden in beiden Kristallstrukturen erhalten werden kann. Um diese Parameter miteinander vergleichen zu können, wird jeweils die Molekülstruktur herangezogen, die dem TC4-Konformer am nächsten kommt. Erneut wird als Startpunkt das N2 Atom auf der isoclinalen Position gewählt und im Uhrzeigersinn die weitere Reihenfolge an ringinternen Atomen festgelegt (Ringparametrisierung: N2, C5, C1, C2, N1, C3, C4). Somit ergeben sich für Struktur **15** folgende Puckering-Parameter:  $q_2 = 0.48 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.66 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 87^\circ$ ;  $\phi_3 = 89^\circ$  und für **16**:  $q_2 = 0.47 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.66 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 65^\circ$ ;  $\phi_3 = 81^\circ$ . Dies zeigt, dass  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  in **15** eine nahezu perfekte TC-Konformation einnimmt und in **16**  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  zwischen einer C- und einer TC-Konformation liegt, wobei eine leichte Tendenz zur TC-Konformation zu erkennen ist. Tatsächlich sind diese Ergebnisse keine besonders große Überraschung, da bekannt ist, dass Liganden, die auf dem Grundkörper des 1,4-Diazepan basieren eine gestaffelte Anordnung der aliphatischen Wasserstoffatome des Ethylendiaminfragments bevorzugen und somit eine hohe Tendenz zur Ausbildung von TC-Konformationen besitzen. Diese Eigenschaft tritt sowohl im Festkörper als auch in Lösung in Erscheinung<sup>[5,6]</sup>.

### 1.3.3 Kolumnare Koordinationspolymere mit eindimensionaler Ausbreitung

Die wohl herausstechenden Aspekte beider Kristallstrukturen sind die anionischen Ketten, die sich in einer Dimension ausbreiten, nämlich in Struktur **15** in Richtung b und in Struktur **16** in Richtung c. Das Verknüpfungsmuster dieser Säulen ist in beiden Fällen ein flächenverknüpftes Oktaeder. Die Tatsache, dass in beiden Strukturen drei unterschiedliche K-X-Bindungslängen in der  $\{[\text{K}(\mu_2\text{-X})_3]^{2-}\}_\infty$  Einheit auftreten, ist ein Ergebnis von Symmetrierniedrigung aus der Klasse der Stabsymmetrie von  $p6_3/m\ 2/m\ 2/m$  - für ein reguläres flächenverknüpftes Oktaeder - hin zur Klasse der Balkengruppe  $p2_111$ <sup>[28]</sup> - und zwar für beide Strukturen gleich. Die Kaliumionen sind in beiden Fällen von sechs Halogenidliganden koordiniert. Jeder Ligand koordiniert jeweils an zwei Kaliumionen, so dass hieraus die Flächenverknüpfung der  $\{[\text{K}(\mu_2\text{-X})_3]^{2-}\}_\infty$  Einheiten resultiert. Die asymmetrischen Einheiten der Strukturen **15** und **16** beinhalten das  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  Kation, ein  $\text{K}^+$  sowie drei, kristallographisch unabhängige Halogenidionen. Werden

beide Strukturen entlang der Richtung der Kolumnenausbreitung betrachtet, so wird ersichtlich, dass drei organische Kationen, welche über eine  $2_1$ -Drehschraubenachse miteinander in Beziehung stehen, sich um diese anordnen. Eine solche Anordnung kann als eine Art helicaler Anordnung in beiden Strukturen angesehen werden. Werden die Kaliumionen in beiden Strukturen innerhalb dieser anionischen Ketten betrachtet, so bleibt festzuhalten, dass es eine Abweichung von einer idealen linearen Anordnung gibt (**15**: K1-K1-K1  $168.7(2)^\circ$ ; **16**: K1-K1-K1  $167.2(6)^\circ$ ), was zu einer „zick-zack“-Anordnung der  $K^+$ -Ionen führt. Unter der Berücksichtigung der Standardabweichung der beiden Werte können beide Winkel als praktisch identisch angesehen werden. Die Art der Wechselwirkungen zwischen den organischen Kationen und den anionischen Kolumnen sind für beide Strukturen unterschiedlich und rühren von verschiedentlich ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen her. Diese sind mitunter gewiss ein Grund für die Ausbildung beider Kokristallisate und werden im nachfolgenden Kapitel im Sinne einer Graphensatz-Analyse eingehend diskutiert.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für die anionischen Koordinationspolymere der Strukturen **15**, **16** und von Thétiot et al.<sup>[29]</sup>

Struktur	Raumgruppe	K–K (intra)	K–K–K	K–X1	K - X2	K - X3
15	$P2_1/n$	3.7764(1)	168.73(2)	3.2012(5)	3.018(5)	3.0271(5)
				3.1428(6)	3.0425(5)	3.0465(5)
16	$P2_12_12_1$	4.0250(4)	167.21(9)	3.252(2)	3.322(2)	3.228(2)
				3.273(2)	3.362(2)	3.229(2)
Thétiot et al.	R-3c	3.6837(6)	180.00	3.1343(4)	3.0875(3)	-
		3.7355(4)			3.2218(4)	

Eine ähnliche Struktur der Zusammensetzung  $[\text{H}_2\text{dabco}]^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{2-}\}_\infty$  wurde von Thétiot et al. 2009 beschrieben<sup>[29]</sup>. Sie kristallisiert in der Raumgruppe R-3c und weist ideale flächenverknüpfte Oktaeder auf. Diese bilden ebenfalls, sich in einer Dimension ausbreitende, anionische Ketten aus. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt. Wie zu erwarten, sind die Bindungslängen für Struktur **16** etwas größer im Vergleich zu **15**, was nichts weiter als der Beitrag des größeren Bromidions ist (K–X sind für die kürzesten Abstände um 5 % und für die längsten Abstände um 7 % elongiert). Auf der anderen Seite zeigen die entsprechenden Größen für die Struktur von Thétiot et al. und **15** keine großen Unterschiede auf und Abweichungen können auf die unterschiedlichen organischen Kationen zurückgeführt

werden, was sich ebenfalls in der Ausbildung und Art der Verknüpfung von Wasserstoffbrückenbindungen manifestiert, zumal nicht vergessen werden darf, dass  $\text{H}_2\text{dabco}^{2+}$  im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  nur zwei polare Donorgruppen besitzt.

### 1.3.4 Wasserstoffbrückennetzwerke

Das zweifach protonierte 1,4-Diazepan-6-ol Kation liefert pro Molekül drei polare Donorgruppen für starke Wasserstoffbrückenbindungen. Diese verteilen sich auf die zwei endocyclischen Amine und die exocyclische, axial stehende, Alkoholgruppe. Als einzige Akzeptoren für intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen dienen die metallgebundenen Halogenidionen. Der freie Raum zwischen den anionischen Spalten wird durch die organischen Kationen eingenommen, wobei jedes dieser Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils drei (**15**) bzw. zwei (**16**) unmittelbar benachbarten Koordinationspolyedern gebunden ist (s. Abbildung 11). Hierbei begünstigt die hohe Akzeptordichte im Raum die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes zwischen den Ketten und den organischen Kationen. Die klar ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung linearer  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  Winkel, ebenso wie die  $\text{H}\cdots\text{A}$  Bindungsabstände indizieren starke Wasserstoffbrücken (s. Tabelle 4 und Tabelle 5). Die Art und Weise wie die organischen Kationen über H-Brücken mit den anionischen Koordinationspolyedern wechselwirken sind jeweils unterschiedlich. So verbrückt die auf Atom N2 befindliche  $-\text{NH}_2^+$  Gruppe in Struktur **15** jeweils zwei direkt benachbarte Ketten. Demgegenüber bilden die beiden Wasserstoffatome, welche an N1 lokalisiert sind, ausschließlich Bindungen zu einer einzigen Kette aus. Eine genauere Untersuchung an Struktur **16** zeigt, dass  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  H-Brücken ausschließlich zu zwei benachbarten anionischen Spalten ausbildet. Die Situation gestaltet sich hierbei derart, dass jede  $-\text{NH}_2^+$  Gruppe zu je einer anionischen Einheit H-Brücken ausbildet, wobei die  $-\text{OH}$  Gruppe an die gleiche Kette bindet, wie die Wasserstoffatome an Stickstoffatom N2. Dies führt dazu, dass das organische Kation keine einzige polare H-Brücke hin zu einer dritten anionischen Einheit ausbildet. In diesem Zusammenhang stellt sich somit die Frage, ob es eine andere Art an H-Brückenbindungen gibt, nämlich solche, welche von aliphatischen Kohlenstoffatomen als Donorgruppen herrühren. Die Parameter der Konstellation  $\text{C2}-\text{H2}\cdots\text{Br1}$  ( $\text{H}\cdots\text{A}$  (Å): 2.79;  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  (°): 159) ebenso wie die der  $\text{C5}-\text{H13}\cdots\text{Br2}$  ( $\text{H}\cdots\text{A}$  (Å): 2.91;  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  (°): 151) weisen auf starke Wasserstoffbindungen hin. Weitere aliphatische Wasserstoffatome des  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  Grundgerüsts besitzen sehr ähnliche Parameter und liegen in einem geeigneten Bereich, um diese als echte bzw. potentielle H-Brückenbindungen klassifizieren zu können<sup>[30–33]</sup>.

Tabelle 4: Polare Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{2-}\}_\infty$  (**15**)

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D\cdots H\cdots A$ (°)
$\text{O1}\cdots\text{H14}\cdots\text{Cl2}^{\text{i}}$	0.837(10)	2.307(14)	3.0955(13)	157(3)
$\text{N1}\cdots\text{H4}\cdots\text{Cl1}^{\text{ii}}$	0.872(10)	2.336(15)	3.1288(16)	151(2)
$\text{N1}\cdots\text{H5}\cdots\text{Cl2}^{\text{iii}}$	0.868(9)	2.379(16)	3.1455(16)	147(2)
$\text{N2}\cdots\text{H10}\cdots\text{Cl1}^{\text{iv}}$	0.877(9)	2.252(10)	3.1158(14)	168(2)
$\text{N2}\cdots\text{H11}\cdots\text{Cl3}$	0.876(9)	2.178(10)	3.0466(13)	170(2)

Symmetrieeoperatoren: (i)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (iv)  $x+1, y, z$ .

Tabelle 5: Polare Wasserstoffbrückenbindungen in  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Br})_3]^{2-}\}_\infty$  (**16**)

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D\cdots H\cdots A$ (°)
$\text{O1}\cdots\text{H14}\cdots\text{Br1}$	0.839(14)	2.36(3)	3.187(7)	171(12)
$\text{N1}\cdots\text{H4}\cdots\text{Br1}^{\text{i}}$	0.879(14)	2.69(5)	3.496(8)	152(9)
$\text{N1}\cdots\text{H5}\cdots\text{Br2}^{\text{i}}$	0.882(14)	2.72(9)	3.276(7)	122(8)
$\text{N2}\cdots\text{H10}\cdots\text{Br3}^{\text{ii}}$	0.880(14)	2.54(4)	3.361(8)	156(9)
$\text{N2}\cdots\text{H11}\cdots\text{Br1}^{\text{ii}}$	0.879(14)	2.44(5)	3.258(8)	155(9)

Symmetrieeoperatoren: (i)  $-x+3/2, -y+1, z-1/2$ ; (ii)  $x, y, z-1$ .

Diese Thematik ist gewiss nicht unumstritten und die Existenz solcher Bindungen wurde bzw. wird heute immer noch zum Teil in Frage gestellt<sup>[31,33]</sup>, weswegen auch hier insistiert werden könnte, dass solche Kontakte zwischen aliphatischen Donoren und den Akzeptoren ein simples Ergebnis der Rigidität des Diazepangrundkörpers sein könnte oder in anderen Worten formuliert, nichts anderes ist, als ein Produkt der Konformation und Packungseffekte im Kristall. Aus verständlichen Gründen führt uns dies zu einer weiteren sich aufdrängenden Frage, nämlich: Können solche Wechselwirkungen bzw. Konstellationen ebenfalls in Struktur **15** beobachtet werden, in welcher starke H-Brückenbindungen zu allen drei benachbarten anionischen Koordinationspolyedern ausgebildet sind? Die Antwort muss als ein ganz klares „Ja“ gegeben werden; wieso? Selbst bei einer konservativen Anwendung simpler (van der Waals) Kriterien werden fünf(!) zusätzliche H-Brückenbindungen hin zu Chloridionen gefunden, welche von aliphatischen Donorgruppen abstammen. Des Weiteren bewegen sich diese  $H\cdots A$  Abstände zwischen 2.60-2.70 Å und indizieren damit eine signifikante Beteiligung dieser Gruppe von nicht-polaren Wasserstoffbrückenbindungen. Es sollte dabei auch nicht außer Acht gelassen werden, dass es

sich bei den Akzeptoren in den Strukturen **15** und **16** um metallgebundene Halogenidionen in der Funktion von Liganden handelt. Es ist wohl bekannt, dass für einen solchen Typ von Akzeptoren, aufgrund der stärker basischen, freien p-Typ Elektronenpaare von X, die  $H\cdots A-M$  Bindungswinkel im Bereich von  $90^\circ$  liegen<sup>[30,32]</sup>. Dies wird tatsächlich ebenfalls in den Strukturen **15** und **16** beobachtet und zwar unabhängig davon, ob es sich um eine klassische, polare oder eine apolare Wasserstoffbrückenbindung handelt. All diese Umstände deuten stark darauf hin, dass letztere weder Packungs- noch Konformationseffekten zugeschrieben werden dürfen, sondern stattdessen tatsächlich als echte Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet werden sollten.

Wie schon bereits an früherer Stelle ausgeführt, unterscheidet sich das H-Brücken-Netzwerk der Strukturen **15** und **16** am meisten in dem Umstand, dass in letzterer nur Wechselwirkungen zu zwei benachbarten anionischen Kolumnen auftreten. Die Konsequenz dieser Unterschiede ist, dass in **15** ein dreidimensionales und in **16** ein zweidimensionales Netzwerk aus H-Brücken ausgebildet wird. Letzteres findet ausschließlich Ausbreitung innerhalb der ac-Ebene, welche entlang der b-Achse aufgeschichtet wird. An dieser Stelle ist auch ersichtlich, dass ein wiederkehrendes Muster die Anordnung eines organischen Kations zwischen zwei benachbarten anionischen Koordinationspolymeren ist, was zur Ausbildung verschiedener Typen an cyclischen Motiven - im Sinne einer Graphensatz-Analyse - führt. Der Punkt ist, dass es in Struktur **16** ausschließlich nur eine Möglichkeit gibt, wie  $H_2L^{2+}$  zwei anionische Einheiten über polare Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbindet. Im Gegensatz hierzu ergeben sich, aus der dreidimensionalen Ausbreitung von Wasserstoffbrückenbindungen, in Struktur **15** genau drei Wege, wie das organische Kation zwei anionische Koordinationspolymere über H-Brücken miteinander verbinden kann (vgl. Abbildung 13). Dies wird im Folgenden durch eine detaillierte Graphensatz-Analyse beschrieben.

Um eine möglichst einfache Vergleichbarkeit beider Strukturen zu erzielen, werden nachfolgend die fünf polaren H-Brücken mit  $a_i$  bis  $e_i$  ( $i=1, 2$ ; für Struktur **15** und **16**, respektive) bezeichnet, welche sich aus der Reihenfolge (von oben nach unten) aus Tabelle 4 und Tabelle 5 ergeben. Das unitäre Niveau 1 ( $N_1$ ) ist sowohl für **15** als auch **16** identisch.



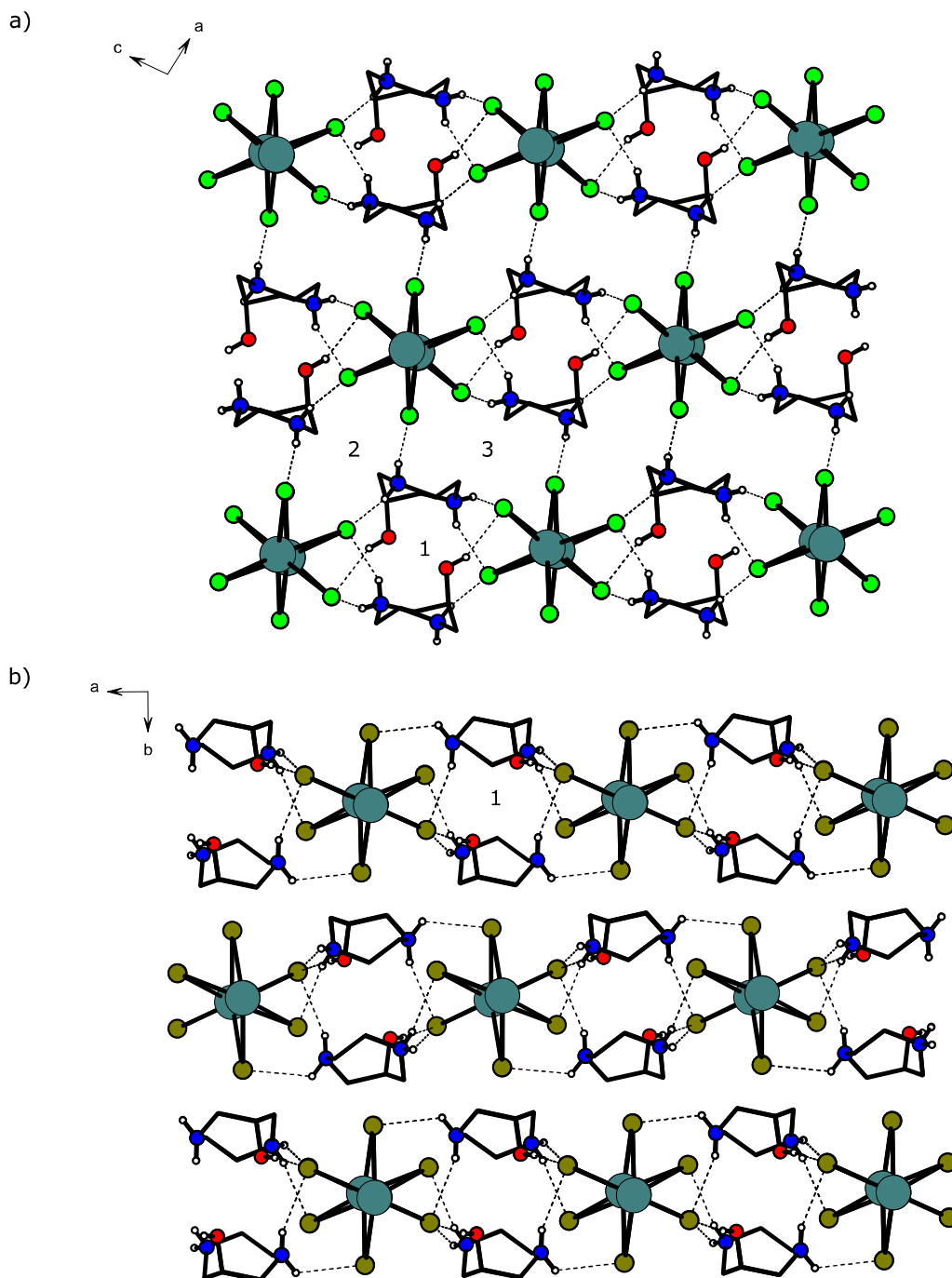


Abbildung 13: a) Struktur **15**: Ansicht entlang der b-Achse, Raumgruppe  $P2_1/n$ . b) Struktur **16**: Ansicht entlang der c-Achse, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Nur Wasserstoffbrücken, die von polaren Donoren hervorgehen, sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Ziffern in den Ausschnitten der Kristallstrukturen zeigen die unterschiedlichen Kavitäten, die durch verschieden ausgebildete H-Brückenbindungen zustande kommen. Aliphatische Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Das Kohlenstoffgrundgerüst ist als schwarzer Rahmen dargestellt. Farbcodierung: H, Weiß; N, Blau; O, Rot; Cl, hell-Grün; Br, Braun; K, Türkis.

Es wird als  $N_1 = \text{DDDDDD}$  bezeichnet, da die fünf H-Brückenbindungen diskreter (definierter) Natur sind. Die Analyse wird sich zunächst auf cyclische Motive konzentrieren, die zwischen  $\text{H}_2\text{L}^{2+}$  und den anionischen Ketten ausgebildet werden; letztlich werden ebenso infinite Motive betrachtet.

Der Graphensatz des zweiten Niveaus ( $N_2$ ) enthüllt in beiden Strukturen das kleinste cyclische Motiv, wenn die Interaktion zwischen einer anionischen Kolumne und einem organischen Kation betrachtet wird. Für **15** werden  $R_2^2(6)$  und  $R_2^2(9)$  (s. Abbildung 14 a) und für **16** werden zwei  $R_2^2(6)$  und ein  $R_2^2(9)$  gefunden (s. Abbildung 14 d). Die sechsgliedrigen Ringe entstehen durch Wasserstoffbrücken, welche ausschließlich von einem N-Donor stammen ( $b_1c_1$ ;  $b_2c_2$ ;  $d_2e_2$ ) wohingegen das  $R_2^2(9)$  Motiv durch ( $a_1d_1$ ) und ( $a_2d_2$ ) erzeugt wird. Dies ist natürlich auch offensichtlich, wenn man bedenkt, dass die  $e_1$  Brückenbindung in **15** das  $H_2L^{2+}$  Kation mit einer dritten benachbarten anionischen Einheit verknüpft.

Als nächstes wird die Verknüpfung von zwei benachbarten  $\{[K(\mu_2-X)_3]^{2-}\}_\infty$  Einheiten durch zwei  $H_2L^{2+}$  Kationen betrachtet. Wie schon zu Beginn erwähnt, besitzt Struktur **16** ausschließlich eine Möglichkeit einer solchen Verknüpfung, wohingegen **15** drei Typen dieser Art aufweist. Wird hierzu Abbildung 13 betrachtet, so ist dieser Umstand auch aus den beiden dargestellten Ansichten der Kristallstrukturen zu erkennen. Die einzelnen Verknüpfungen können prinzipiell als Kavitäten angesehen werden und sind mit den Nummern 1,2 und 3 versehen (s. Abbildung 13). Kavität 1 tritt in beiden Strukturen in einer ähnlichen Art und Weise auf. So gäbe es auch in Struktur **15** eine zweidimensionale Ausbreitung, wenn ausschließlich H-Brückenbindungen der Kavität 1 vorlägen. Aus diesem Grund wird zuerst diese Anordnung in den Strukturen **15** und **16** untersucht. Auffallend ist, dass es prinzipiell zwei Möglichkeiten gibt, wie zwei anionische Ketten über zwei organische Kationen miteinander verknüpft werden können; nämlich einmal unter Beteiligung der Kaliumionen oder ohne sie. Letztere ist möglich, da einige Halogenidliganden als Mehrfachakzeptoren fungieren können. Dies führt dazu, dass in beiden Strukturen zusammengekommen genau drei  $R_4^2(14)$  Motive ausgebildet werden. Dabei entfallen zwei Motive 4. Grades auf Struktur **15** ( $c_1a_1c_1a_1$ ;  $b_1d_1b_1d_1$ ) (s. Abbildung 14 a und f, respektive), welche durch das anwesende Inversionszentrum aus ( $c_1a_1$ ) und ( $b_1d_1$ ) erzeugt werden. Da Struktur **16** keine Symmetrieelemente zweiter Art besitzt (ausschließlich Symmetrieelemente erster Art mit Translationsanteil), können somit cyclische Motive nicht aus einem  $N_2$  Graphensatz des 4. Grades aufgebaut werden. Dies hat zur Folge, dass das dritte  $R_4^2(14)$  Motiv erst auf Niveau 3 aufgebaut werden kann ( $b_2a_2b_2e_2$ ) (s. Abbildung 14 d). Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass es keine weiteren Beispiele für cyclische Motive gibt, in denen zwei anionische Ketten über zwei organische Kationen verknüpft werden, ohne dass  $K^+$  am Aufbau des Ringmotivs beteiligt ist.

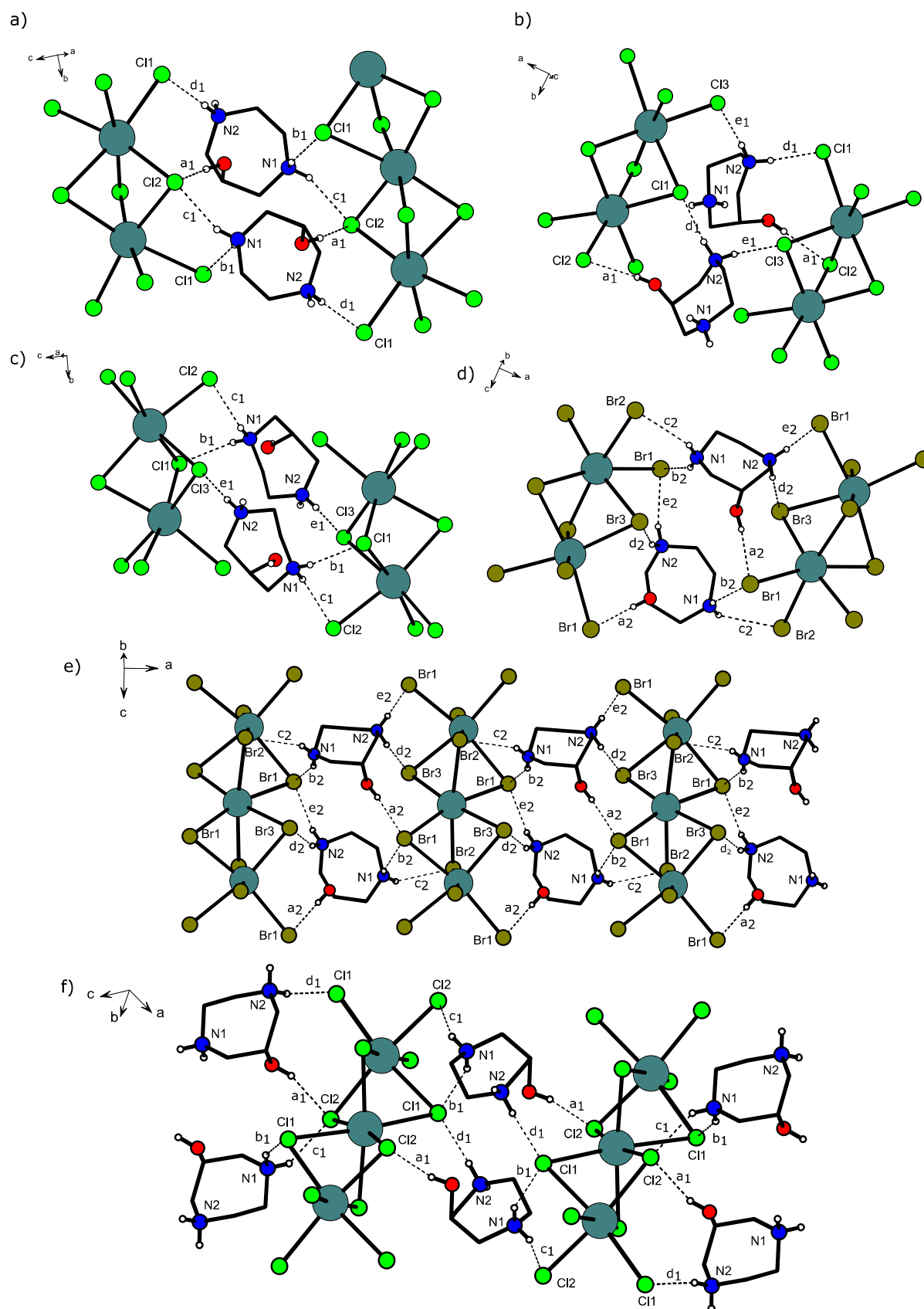


Abbildung 14: Wasserstoffbrückenmuster aus den Strukturen **15** und **16**; a) - b) Kavitäten 1-3 aus Struktur **15**; d) Kavität 1 aus Struktur **16**; e) H-Brückenbindungen in der ac-Ebene aus Struktur **16**; f) Zweidimensionales H-Brücken-Netzwerk aus Struktur **15**. Aliphatische Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Das Kohlenstoffgrundgerüst ist als schwarzer Rahmen dargestellt. Farbcodierung: H, Weiß; N, Blau; O, Rot; Cl, hell-Grün; K, Türkis.

Eine Anmerkung bevor cyclische Motive mit Beteiligung von  $K^+$  diskutiert werden; Fälle in denen es möglich ist (zusätzliche) Motive mit einer einzigen zusätzlichen Bindung zu erhalten, werden nicht aufgelistet, da dies für die Diskussion keinerlei Mehrwert liefert. Dies ergibt sich schlicht aus zwei Möglichkeiten der Zählung von Bindungen im Diazepangrundgerüst.

Sind nun  $K^+$ -Ionen an den zuvor beschriebenen cyclischen Motiven beteiligt, so findet sich ausschließlich das  $R_4^4(18)$  Muster in beiden Strukturen, jeweils drei pro Kristallstruktur. Neben den Motiven des zweiten Niveaus ( $b_1a_1b_1a_1$ ;  $c_1d_1c_1d_1$ ) (s. Abbildung 14 a) und ( $b_2d_2b_2d_2$ ;  $c_2d_2c_2d_2$ ) (s. Abbildung 14 d) sind ebenfalls Graphensätze dritten Niveaus ( $b_2d_2c_2d_2$ ) (s. Abbildung 14 d) und vierten Niveaus ( $a_1c_1d_1b_1$ ) (s. Abbildung 14 a) anwesend. In Kavität 1 der beiden Strukturen sind dies die gängigen cyclischen Motive, die gefunden werden.

Weitere cyclische Motive der Kavitäten 2 und 3 von Struktur **15** werden kurz zusammengefasst:

- a) Kavität 2:  $R_4^4(12)$  ( $d_1e_1d_1e_1$ ) und  $R_4^4(15)$  ( $d_1e_1a_1e_1$ ) (s. Abbildung 14 b)
- b) Kavität 3:  $R_4^4(18)$  ( $b_1e_1b_1e_1$ ;  $c_1e_1c_1e_1$ ;  $b_1e_1c_1e_1$ ) (s. Abbildung 14 c).

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass nur in Struktur **16** eine Situation vorgefunden wird, in der die beiden cyclischen Motive  $R_4^3(10)$  ( $b_2e_2d_2c_2$ ) und  $R_4^3(13)$  ( $b_2a_2d_2c_2$ ) über eine anionische Kette und zwei organische Kationen erzeugt werden (s. Abbildung 14 d).

Soweit wurde die Ausbildung unterschiedlicher cyclischer Motive in beiden Kristallstrukturen aufgezeigt. Neben diesen existieren ebenso infinite Kettenstrukturen, welche in zwei Typen aufgeteilt werden können. Einer dieser Typen kommt exklusiv in Struktur **15** vor und kann als  $C_2^2(6)$  ( $d_1e_1$ ) und  $C_2^2(9)$  ( $a_1e_1$ ) beschrieben werden. Dies sind die Wasserstoffbrücken, welche für die Ausbildung eines dreidimensionalen H-Brücken-Netzwerkes verantwortlich sind. Man betrachte in diesem Zusammenhang erneut Abbildung 13, in der die Kavitäten mit den Nummerierungen 1, 2 und 3 dargestellt sind, welche durch die H-Brückenbindungen zwischen zwei benachbarten anionischen Koordinationspolyedern und zwei  $H_2L^{2+}$  Molekülen zustande kommen. Da Struktur **16** ausschließlich ein zweidimensionales Netzwerk an H-Brücken aufweist (Ausbreitung in der ac-Ebene und Stapelung entlang der b-Achse), gibt es dort nur eine derartige Kavität. Solch eine ist ebenfalls in **15** vorhanden und wäre dies die einzige Verbindung mittels H-Brücken, so ist erkennbar, dass durch Translation, genau wie in Struktur **16**, eine zweidimensionale Vernetzung resultieren würde, welche durch Stapelung einer dazu senkrecht

befindlichen Achse ebenfalls eine Schichtstruktur erzeugen würde. Weil nun die  $C_2^2(6)$  ( $d_1e_1$ ) und  $C_2^2(9)$  ( $a_1e_1$ ) Motive die einzelnen Schichten miteinander verknüpfen, können sie als „inter-layer“ H-Brückenbindungen beschrieben werden, wobei ein „layer“ dem zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerk entspricht. Wie dem auch sei, weitaus kompliziertere Motive können ebenfalls gefunden werden, liefern aber keine weiteren essentiellen Informationen, mit denen sich beide Strukturen untereinander vergleichen ließen. Der Nomenklatur des „inter-layer“ Typs folgend, gibt es ebenfalls „intra-layer“ Motive, welche sich innerhalb der Schichten ausbreiten, die sich durch die zweidimensionale Expansion der Kavitäten 1 in beiden Strukturen beschreiben lassen. Die bei Weitem wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind alle im Graphensatz des zweiten Niveaus ansässig und lassen sich durch das Motiv  $C_2^2(9)$  beschreiben (**15**:  $a_1b_1$ ;  $b_1d_1$ ;  $a_1c_1$ ;  $c_1d_1$ . **16**:  $a_2b_2$ ;  $b_2d_2$ ;  $a_2c_2$ ;  $c_2d_2$ ;  $b_2e_2$ ;  $c_2e_2$ ) (s. Abbildung 14, respektive f und e). Es sollte klar sein, dass die zwei zusätzlichen infiniten Ketten in **16** aus der Beteiligung aller fünf H-Brückenbindungen zum Aufbau des zweidimensionalen Netzwerks stammen, woraus schlicht eine größere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schicht resultiert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Kokristallisation von  $H_2L^{2+} 2X^-$  und  $KX$  zu einem großen Anteil sicherlich der Ausbildung eines intensiven Wasserstoffbrückennetzwerkes zuzuschreiben ist. Es wurde gezeigt, dass neben starken (polaren) ebenfalls schwache Wasserstoffbrückenbindungen in beiden Kristallen ausgebildet werden. Diese stammen von aliphatischen Wasserstoffatomen. Ein wichtiges Kriterium, welches diese Art an Wasserstoffbrückenbindungen stützt, ist die Ausbildung von Winkeln nahe  $90^\circ$  der K-X-H ( $X = Cl, Br$ ) Bindungen, die typisch für eine solche Interaktion ist. Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass eine solche Situation nicht bei der Struktur des protonierten Liganden in seiner Bromidform aufzufinden ist, was klar für eine Beteiligung der aliphatischen Wasserstoffatome an H-Brückenbindungen in beiden Kokristallisaten spricht. Dieser Punkt unterstreicht nochmals deutlich, dass die Kokristallisation offensichtlich durch die Ausbildung eines großflächigen und verzweigten H-Brücken-Netzwerkes begünstigt und thermodynamisch stabilisiert wird.

## 1.4 Komplexbildung mit Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II)

### 1.4.1 Gleichgewichtsbedingungen für Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe

In diesem Kapitel wird die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe zwischen dazol,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  behandelt, da sich diese in ihrem Verhalten sehr ähneln. Aufgrund des gemischten Donorsatzes des Liganden (N, N, O) wurden bereits im Vorhinein schwächere Komplexe erwartet, als es beispielsweise für den Liganden daza der Fall ist. Eine besondere Rolle nimmt die exocyclische OH-Gruppe des Liganden dazol ein und zwar direkt aus mehreren Gründen, die nachfolgend kurz erläutert werden sollen.

- a) Alkoholische funktionelle Gruppen lassen sich in der Regel - sofern sie aliphatisch gebunden sind - nicht in wässriger Lösung deprotonieren. Dieser Umstand schlägt sich z.B. in der alkalimetrischen Bestimmung der Deprotonierungskonstanten des protonierten Liganden nieder, da ausschließlich zwei Werte ermittelbar sind. Diese können ohne weiteres eindeutig den endocyclischen Aminen zugeordnet werden. Anders verhält sich die Situation bei Koordination an ein Metallkation. Hier besteht, je nach Rahmenbedingungen, die Möglichkeit zur Deprotonierung der exocyclischen Alkoholgruppe.
- b) Durch lewissaure Acidifizierung (konkret durch Koordination an ein Übergangsmetallkation) dieser Gruppe resultiert in Abhängigkeit des pH-Wertes eine Alkoholat-Funktion, welche eine einfach negative Ladung besitzt und sich somit direkt auf die effektive Gesamtladung des Komplexes auswirkt.
- c) Bei einer zweifach positiven Ladung des Metallkations - wie in diesen Fällen - resultieren nach der Deprotonierung der Alkoholfunktion eines zweiten Liganden ungeladene bzw. neutral geladene Komplexe. In aller Regel wird für solche Komplexe eine deutlich geringere Löslichkeit als für den im Experiment verwendeten Konzentrationsbereich ( $c_M \sim 1 - 10 \text{ mM}$ ) erwartet. Dies resultiert i.d.R. im Austreten/Abscheiden des ungeladenen Teilchens aus Lösung.
- d) Da Stabilitätskonstanten Gleichgewichtsgrößen sind, können diese ausschließlich für Systeme angegeben werden, welche sich im Gleichgewicht befinden. Dieser Umstand muss besonders für Fälle beachtet werden, in denen schwer lösliche Spezies aus wässrige Phase in unbekannter(!) Menge austreten.

Letztgenannter Punkt bekommt dabei für alle Messungen eine große Bedeutsamkeit, da vor der Bestimmung jedweder Art von Gleichgewichtskonstanten überprüft werden muss, ob sich das

System an jedem Messpunkt tatsächlich im Gleichgewicht befindet. In der Praxis wurde dies in dieser Arbeit durch eine simple (acidimetrische) Rücktitration überprüft. Als ausreichendes Kriterium, zur Validierung eines bestehenden Gleichgewichts, genügt es hierbei, dass die Zusammensetzung des zu untersuchenden Systems an jedem Messpunkt identisch ist, ganz gleich ob die Hin- oder Rücktitration betrachtet wird<sup>[34]</sup>. Praktisch gesprochen, müssen die Titrationskurven der Hin- und Rücktitration exakt übereinander liegen. Aus Abweichungen der beiden Messkurven können zum Teil recht aussagekräftige Informationen gewonnen werden, die es dem Operator erlauben Parameter einer Messung sinnvoll anzupassen, um ein Gleichgewicht einstellen zu können. Ähnlich gestaltet es sich für die Messungen der stöchiometrischen Stabilitätskonstanten mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Aufgrund der unter Punkt b) und c) aufgeführten Effekte, kommt es bei Metall-Ligand-Titrationen (ML-Titrationsen) mit den jeweiligen Metallen darauf an, bis zu welchem pH-Wert tatsächlich titriert wird. Dies soll an den Hin- und Rücktitrationen beider ML-Titrationsen veranschaulicht werden.

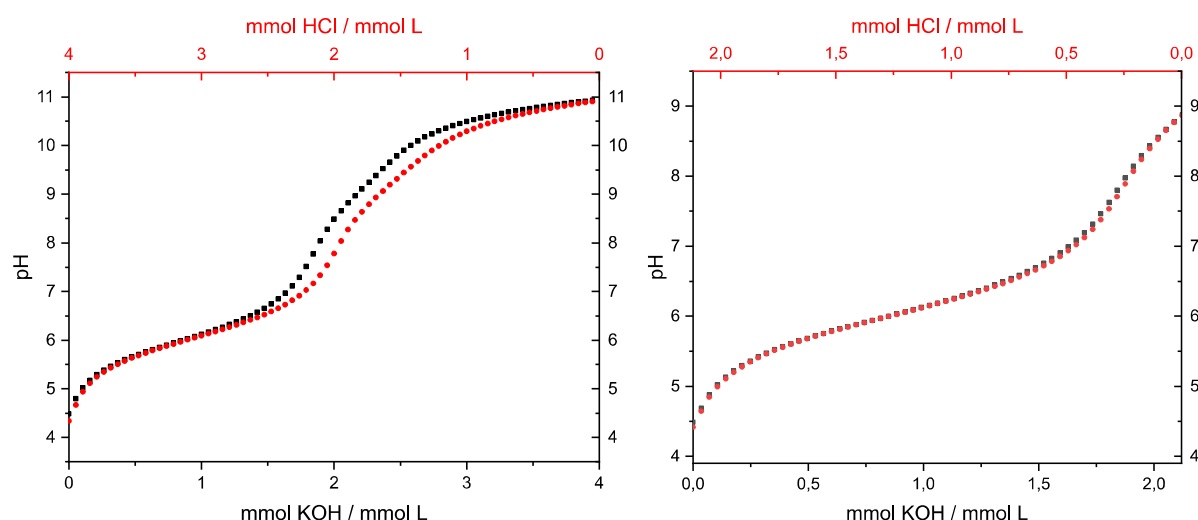


Abbildung 15: Zwei Hin- und Rücktitrationen (Schwarz und Rot, respektive) der Nickel ML-Titration mit je unterschiedlichen Zugabevolumina an 0.1 M KOH bzw. 0.1 M HCl. In beiden Fällen beträgt die Mischzeit 300 s. Links: Gesamtzugabe 2.1 mL; Rechts: Gesamtzugabe: 1.08 mL.

In Abbildung 15 sind hierfür zwei Hin- und Rücktitrationen einer  $\text{Ni}^{2+}$  ML-Titration dargestellt. Beide besitzen, bis auf die Gesamtzugabe an Titrationsmittel, exakt die gleichen Parameter zwecks Vergleichbarkeit. Wird die Titration derart durchgeführt, dass vier Äquivalente an KOH zugegeben werden, so kann der Abbildung entnommen werden, dass sich kein Gleichgewicht einstellt, da beide Titrationskurven deutlich voneinander verschieden sind. Konkret ist festzustellen, dass sich bei der acidimetrischen Rücktitration der pH-Wert des ML-Systems im Bereich von ca. 1 bis 2.5 mmol HCl / mmol L zu deutlich saureren Werten einstellt, als dies für die alkalimetrische Hintitration der Fall ist. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass bei einer signifikant größeren Zugabe an KOH als 2 mmol KOH / mmol L eine konsekutive

Deprotonierung der koordinierenden Alkoholgruppen der sich bis dahin gebildeten bis-Komplexe stattfindet (s. Punkt c). Da im Falle eines  $ML_2H_2$  Teilchens eine neutrale Ladung des Komplexes resultiert, fällt dieser aus der Messlösung in unbekannter Menge aus (L = neutral geladener Ligand und Grundkomponente im Tableau). Somit ist auch der Kurvenverlauf der Rücktitration zu erklären. Da der Lösung das  $ML_2H_2$  als puffernde Spezies entzogen wird, resultieren im Bereich von 1 bis ca. 2.5 mmol HCl / mmol L saurere pH-Werte als bei der Hintitration; die zugegebene HCl kann ihre Wirkung stärker entfalten und wird nicht durch ein pH-aktives Teilchen weggepuffert. Gegen Ende der Rücktitration wird der pH-Wert nun vom Puffergebiet des ML-Teilchens und des Liganden dominiert und beide Kurven liegen wieder übereinander. Mit dieser Kenntnis der Situation kann nun (inkrementell) ein pH-Bereich ermittelt werden, in welchem das ML-System im Gleichgewicht vorliegt. Wünschenswert war ein Bereich, welcher zumindest die Bildung des  $ML_2H_1$  Teilchens in Mengen erlaubt, die dessen Verfeinerung gegen die gemessenen Daten zulässt. Die rechte Seite in Abbildung 15 zeigt den pH-Bereich, in welchem das ML-System tatsächlich im Gleichgewicht vorliegt.

Im Hinblick auf die Einstellung eines Gleichgewichts verhält sich das ML-System mit  $Cu^{2+}$  nahezu identisch. Hierzu sei auf Abbildung 16 verwiesen. Der Verlauf der Titrationskurven im

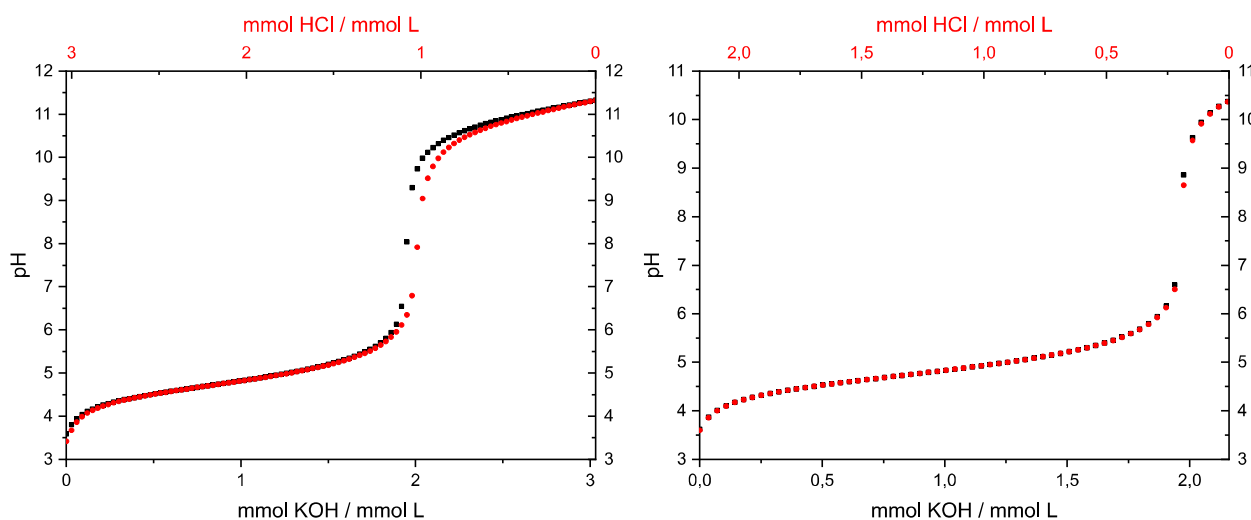


Abbildung 16: Zwei Hin- und Rücktitrationen (Schwarz und Rot, respektive) der Kupfer ML-Titration mit je unterschiedlichen Zugabevolumina an 1.0 M KOH bzw. 1.0 M  $HNO_3$ . In beiden Fällen beträgt die Mischzeit 300 s. Links: Gesamtzugabe 1.515 mL; Rechts: Gesamtzugabe: 1.08 mL.

Vergleich mit jenen des Nickel ML-Systems ist per se ein anderer, jedoch ergibt sich für die Gleichgewichtseinstellung genau die gleiche Situation, wie bereits zuvor diskutiert. Auch hier bewirkt eine geringere Zugabemenge an Titrationsmittel eine Einstellung des Gleichgewichts. Eine andere Möglichkeit die Gleichgewichtsbedingung zu erreichen, wurde für beide ML versucht, indem die ursprüngliche Zugabemenge an KOH beibehalten wurde. Im Gegensatz wurde dafür im basischen pH-Bereich nach dem deutlich ausgeprägten Sprung bei 2 mmol KOH /



mmol L mit einer kürzeren Mischzeit gearbeitet. Der Gedanke hinter dieser Vorgehensweise war, die Zeit, in der die ungeladene  $ML_2H_2$  Spezies aus der Lösung ausfällt möglichst kurz zu halten und eventuell dadurch sogar größtenteils zu umgehen. Allerdings konnten mit diesem Vorgehen keine Gleichgewichtseinstellungen des ML-Systems erreicht werden, sodass letzten Endes mit weniger Zugabe an Titrationsmittel gearbeitet wurde. Für die Aufstellung eines geeigneten Teilchenmodells für ein ML-System hat dies selbstverständlich direkte Konsequenzen, wie im Folgenden erläutert wird.

### 1.4.2 Stabilitätskonstanten von Nickel(II)-Komplexen

Die Verfeinerung der ML-Titration mit  $Ni^{2+}$  und dazol im Verhältnis M:L = 1:2 ist aus Abbildung 17 zu entnehmen. Die nebenan dargestellte Teilchenverteilung gilt in dieser Form aus-

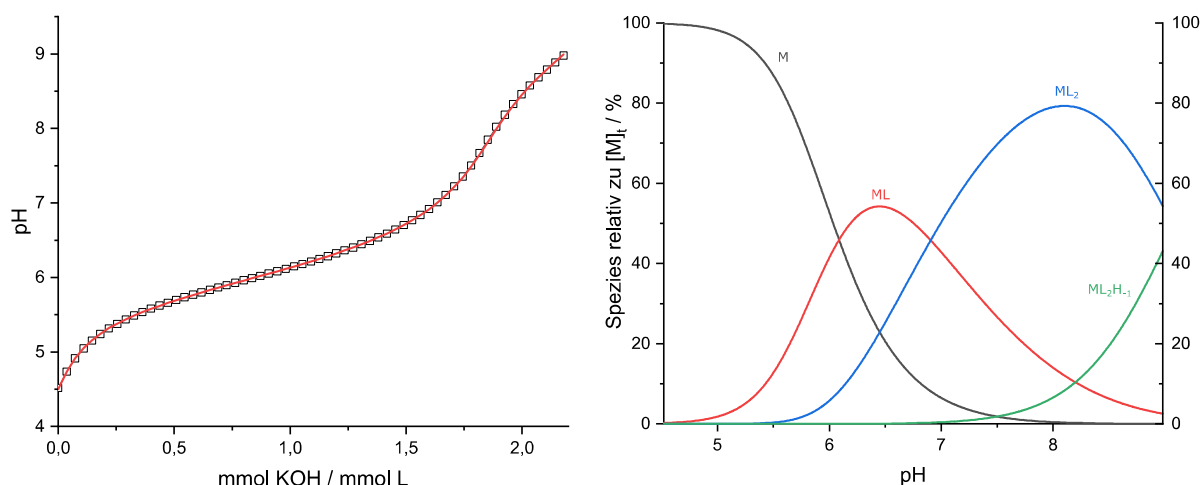


Abbildung 17: Eine repräsentativ dargestellte gemessene ML-Titrationskurve (Kästchen) mit dazugehörigem berechnetem Fit (durchgezogene rote Linie,  $\sigma = 0.26$ ) und zugehöriger Teilchenverteilung nach dem Teilchenmodell A. Messung in 0.1 M KCl Hintergrundelektrolytmedium und 25°C;  $c_M = 0.5$  mM,  $c_L = 1$  mM.

schließlich für das Teilchenmodell A. Dieses kann als das zentrale Modell aufgefasst werden, in welchem die verfeinerten Makrospezies tatsächlich in der hier gezeigten pH-abhängigen Verteilung auftreten. Ableitend aus diesem Modell lässt sich zusätzlich ein weiteres alternatives Modell B aufstellen, welches zusätzlich zu dem im Modell A auftretenden Teilchen noch das zweifach deprotonierte Teilchen  $ML_2H_2$  enthält (vgl. Tabelle 6). Mit Sicherheit handelt es sich bei der Verfeinerung des zweifach deprotonierten Teilchens um die Grenze des Vertretbaren, erreicht man dadurch selbst am basischsten Punkt der Titration eine maximale Präsenz von knapp 7 % relativ zur eingesetzten analytischen Konzentration von  $Ni^{2+}$  (nicht dargestellt). Dies entspricht dem klassischen Fall einer minor-species, welche dementsprechend ebenfalls eine hohe Standardabweichung besitzt. Dass eine solche Spezies tatsächlich existent sein müsste,

sollte durchaus sinnvoll erscheinen, da sie nichts weiter als ein konsekutives Produkt der Deprotonierung von  $ML_2H_{-1}$  wäre. Wie allerdings eingangs beschrieben, gestaltet sich eben dieser pH-Bereich als nicht zugänglich, um eine echte Gleichgewichtsbedingung für eine verlässliche Bestimmung einer solchen Konstante zu erhalten.

Tabelle 6: Parameter der Nickel(II) ML-Titration und Konstanten der Teilchenmodelle A und B in 0.1 M KCl

Messmethode		Potentiometrie	
Titrationstyp		kontinuierlich	
Hintergrundelektrolyt		0.1 M KCl	
Anzahl der Messungen		4	
$[L]_t$		1.0 mM	
$[H]_t$		2.0 mM	
$[M]_t$		0.5 mM	
Titrationsmittel		0.1 M KOH	
Anzahl der Schritte		60 x 0.018 mL	
Gesamtzugabe		1.08 mL	
pH-Bereich		4.52 – 8.98	
Mischzeit / s		300	
Max. Wartezeit / s		120	
Modell A		Modell B	
$\log \beta (ML)$	6.37(1)	$\log \beta (ML)$	6.37(1)
$\log \beta (ML_2)$	11.99(1)	$\log \beta (ML_2)$	11.99(1)
$\log \beta (ML_2H_{-1})/ pK_{s,1}$	2.91(2)/ 9.08(2)	$\log \beta (ML_2H_{-1})/ pK_{s,1}$	2.81(6)/ 9.19(6)
-	-	$\log \beta (ML_2H_{-2})/ pK_{s,2}$	-6.9(2)/ 9.7(3)
$\sigma$	0.82	$\sigma$	0.75

Die Verfeinerung des (12-2) Teilchens in Modell B gestaltete sich ohne Schwierigkeiten. Ein Vergleich der  $pK_s$ -Werte von (120) und (12-1) (**Modell A**:  $pK_{s,1} = 9.08(2)$ ; **Modell B**:  $pK_{s,1} = 9.19(6)$ ,  $pK_{s,2} = 9.7(3)$ ) zeigt, dass die Werte durchaus in einem Bereich liegen, der für eine koordinierende Alkoholfunktion sinnvoll erscheint. Gleichwohl bewegen sich ebenfalls Deprotonierungskonstanten von Aqualiganden von Metallen der ersten Übergangsmetallreihe in diesem Bereich, jedoch kann angenommen werden, dass dazol in diesem Fall facial zu einem bis-Komplex koordiniert und die Werte somit ihren Ursprung in der Deprotonierung der OH-Gruppe haben. Wie zu erwarten, weist in Modell B die (12-1) Spezies eine starke Korrelation

mit (12-2) auf, was sich auch in der Standardabweichung bemerkbar macht. Da das  $ML_2H_2$  Teilchen - wie zuvor hingewiesen - eine minor-species darstellt, ist sie dementsprechend mit einer hohen Standardabweichung behaftet. Letztlich ist es schwierig eindeutig zu sagen, ob der Wert der zweiten Deprotonierungskonstante als hinnehmbar korrekt angesehen werden kann. Dies führt zu einer weiteren Fragestellung, die unmittelbar das Standard-Teilchenmodell betrifft und aus einem Vergleich des Teilchenmodells des Liganden dazu stammt. Im ML-System mit  $Cu^{2+}$  und dazu wird gefunden, dass sich ein MLH Teilchen bildet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Koordination über ein endocyclisches und das exocyclische Amin stattfindet und das dritte nicht-kordinierende Amin protoniert vorliegt<sup>[6]</sup>. In hiesigem ML-System konnte ebenfalls eine solche Spezies verfeinert werden, allerdings wäre diese in so geringer Konzentration vorhanden, dass die Stabilitätskonstante mit einer Standardabweichung von ca. 30 % des eigentlichen Wertes behaftet ist. Eine solche Spezies muss - in diesem Konzentrationsbereich - somit als praktisch nicht existent angesehen werden. Um die Existenz in höher konzentrierter Messlösung zu überprüfen, wurden zwei Titrationsen mit  $c_M = 5$  mM und  $c_L = 10$  mM durchgeführt. Die dazugehörige Titrationskurve samt Teilchenverteilung des Standardmodells A sind in Abbildung 18 gezeigt.

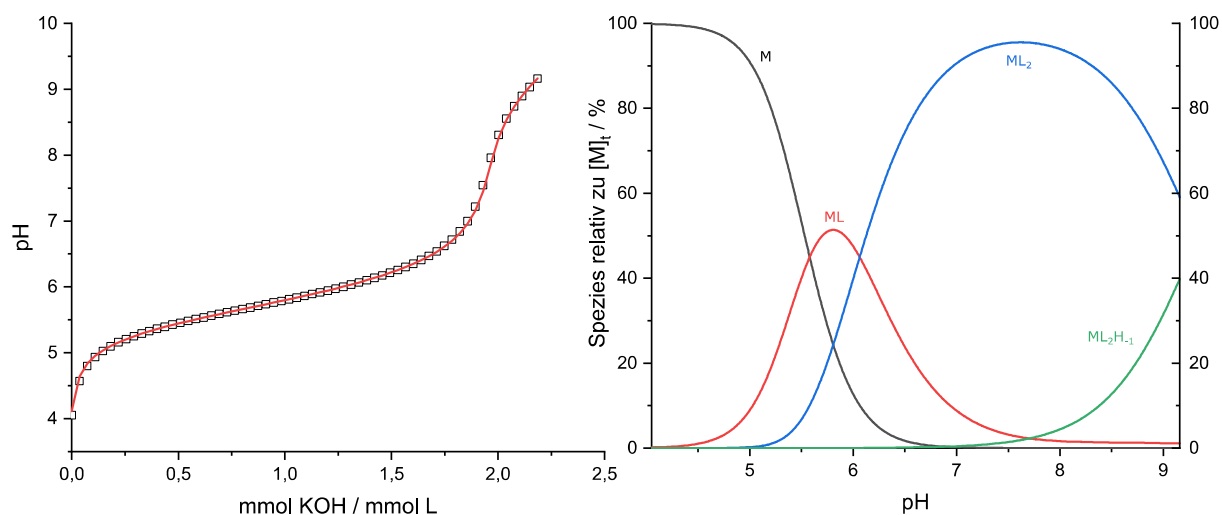


Abbildung 18: Eine repräsentativ dargestellte gemessene ML-Titrationskurve (Kästchen) mit dazugehörigem berechnetem Fit (durchgezogene rote Linie,  $\sigma = 0.40$ ) und zugehöriger Teilchenverteilung nach dem Teilchenmodell A. Messung in 1.0 M  $KNO_3$  Hintergrundelektrolytmedium und 25°C;  $c_M = 5$  mM,  $c_L = 10$  mM.

Bei der Aufstellung des Teilchenmodells und der Verfeinerung wurde schnell klar, dass in diesem Konzentrations- und pH-Bereich weder eine MLH noch eine  $ML_2H_2$  Spezies in detektierbaren Mengen präsent sind. Zwar kann, wie in Modell B gezeigt (s. Tabelle 7), eine MLH Spezies eingerechnet werden, allerdings tritt diese nicht mal zu 3 % Anteil in Erscheinung. Somit ist dieses Teilchen für die Beschreibung eines vollständigen Teilchenmodells nicht signifikant.

Tabelle 7: Parameter der Ni<sup>2+</sup> ML-Titration und Konstanten der Teilchenmodelle A und B in 1.0 M KNO<sub>3</sub>

Messmethode		Potentiometrie	
Titrationstyp		kontinuierlich	
Hintergrundelektrolyt		1.0 M KNO <sub>3</sub>	
Anzahl der Messungen		2	
[L] <sub>t</sub>		10.0 mM	
[H] <sub>t</sub>		20.0 mM	
[M] <sub>t</sub>		5.0 mM	
Titrationsmittel		1.0 M KOH	
Anzahl der Schritte		60 x 0.018 mL	
Gesamtzugabe		1.08 mL	
pH-Bereich		4.04 - 9.19	
Mischzeit / s		300	
Max. Wartezeit / s		120	
Modell A		Modell B	
-	-	log β (MLH)	10.5(8)
log β (ML)	6.66(1)	log β (ML)	6.66(1)
log β (ML <sub>2</sub> )	12.65(1)	log β (ML <sub>2</sub> )	12.66(1)
log β (ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> )/ pK <sub>s</sub>	3.31(2)/ 9.35(2)	log β (ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> )/ pK <sub>s</sub>	3.31(2)/ 9.35(2)
σ	0.48	σ	0.48

Das Fehlen einer MLH-Spezies kann im Hinblick auf den vorliegenden gemischten Donorsatz des Liganden dazol verstanden werden. So zeigt sich, dass daza - als Triaminligand - stärkere Komplexe mit Ni<sup>2+</sup> bildet. Die Bildung des MLH Teilchens im Falle des dazol erscheint vor diesem Hintergrund nicht favorisiert, da hierzu eine (asymmetrische) N,O-Koordination erfolgen müsste, bei der das nicht-koordinierende Amin protoniert vorläge. Eine N,O-Koordination ist zudem offensichtlich deutlich schwächer als das Pendant im Liganden daza, sodass es auch hier zu keiner Bildung einer protonierten MLH Spezies kommt. Die Tatsache, dass das ML<sub>2</sub>H<sub>-2</sub> Teilchen mit potentiometrischen Methoden nicht mal ansatzweise detektiert werden kann, ist dem Umstand geschuldet, dass in 1.0 M KNO<sub>3</sub> Medium gemessen wird und die Konstanten (erfahrungsgemäß) dadurch per se leicht größere/basischere Werte erhalten. Für pK<sub>s</sub>-Werte be-

deutet dies sinngemäß, dass sie basischer in Erscheinung treten als beispielsweise in 0.1 M Hintergrundelektrolytmedium. Dies ist ein Effekt, welcher unter anderem durch die Ionenstärke der Lösung bestimmt wird. Da sich der Messbereich nun nur bis zu einem pH-Wert von 9.19 erstreckt (wegen der Gleichgewichtsbedingung, s. vorangegangene Diskussion) kommt dieser nicht mal ansatzweise in den auslaufenden Pufferbereich der  $ML_2H_2$  Spezies rein, wodurch diese auch nicht gefunden und verfeinert werden kann.

### 1.4.3 Stabilitätskonstanten von Kupfer(II)-Komplexen

Abgesehen davon, dass  $Cu^{2+}$  als  $d^9$ -System einen starken Jahn-Teller-Effekt aufweist, zeigt es hinsichtlich der Komplexbildung mit dazol erhebliche Gemeinsamkeiten mit Nickel(II). Dies betrifft insbesondere die konsekutive Deprotonierung des  $ML_2$ -Komplexes. Da im  $ML$ -System mit daza auch hier ein  $MLH$ -Teilchen gefunden werden konnte<sup>[6]</sup>, wurde im  $ML$ -System mit dazol ebenfalls nach einer solchen Spezies gesucht.

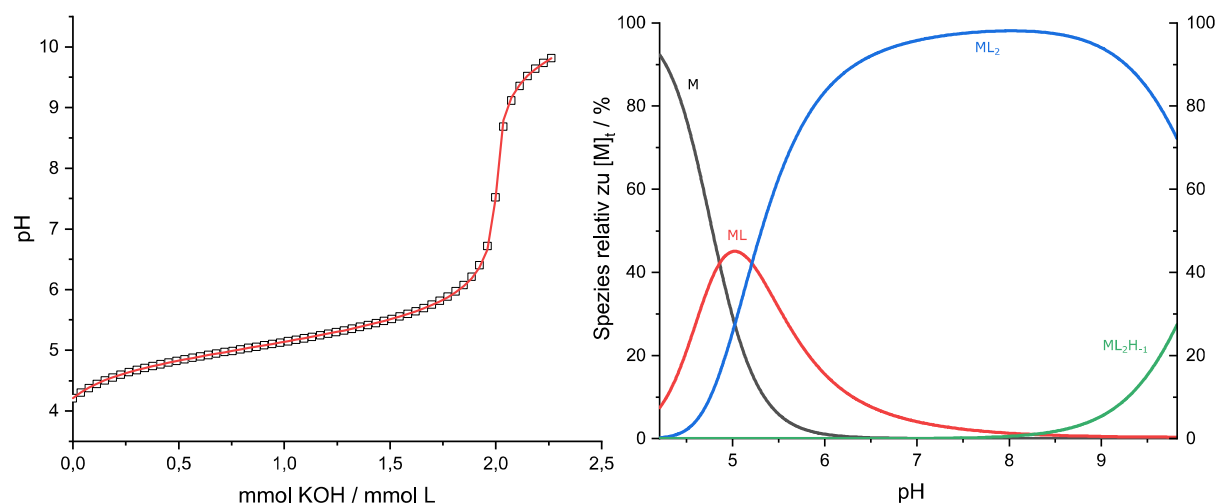


Abbildung 19: Eine repräsentativ dargestellte  $ML$ -Titrationskurve (Kästchen) mit dazugehörigem berechnetem Fit (durchgezogene rote Linie,  $\sigma = 0.76$ ) und zugehöriger Teilchenverteilung. Messung in 0.1 M KCl Hintergrundelektrolytmedium und 25°C;  $c_M = 0.5$  mM,  $c_L = 1$  mM.

Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, wird - trotz des Jahn-Teller-Effektes - ab ca.  $pH = 5.5$  der  $ML_2$  Komplex in signifikanten Mengen gebildet. Dieser besitzt einen  $pK_s = 10.25(3)$  und beginnt gegen Ende der Titration in dem dargestellten pH-Bereich mit der ersten Deprotonierung einer koordinierenden Alkoholgruppe des Liganden dazol. Aufgrund des basischen  $pK_s$ -Wertes

kann in dem gemessenen pH-Bereich ausschließlich die erste Deprotonierung sowohl qualitativ als auch quantitativ erfasst werden. Dass wohl eine zweite Deprotonierung bei basischeren Werten stattfindet, wurde bereits im vorangehenden Kapitel, welches sich mit den Gleichgewichtsbedingungen befasste, diskutiert und kann als sehr wahrscheinlich und chemisch sinnvoll betrachtet werden. Quantitativ erfasst werden kann dieser Wert allerdings in diesem Fall naturgemäß nicht.

Tabelle 8: Parameter der Cu<sup>2+</sup> ML-Titration und Stabilitätskonstanten log  $\beta^{[a]}$  aus 0.1 M KCl Medium (links) und 1.0 M KNO<sub>3</sub> Medium (rechts)

Messmethode	Potentiometrie	Messmethode	Potentiometrie
Titrationstyp	kontinuierlich	Titrationstyp	kontinuierlich
Hintergrundelektrolyt	<b>0.1 M KCl</b>	Hintergrundelektrolyt	<b>1.0 M KNO<sub>3</sub></b>
Anzahl der Messungen	4	Anzahl der Messungen	1
[L] <sub>t</sub>	1.0 mM	[L] <sub>t</sub>	10 mM
[H] <sub>t</sub>	2.0 mM	[H] <sub>t</sub>	20 mM
[M] <sub>t</sub>	0.5 mM	[M] <sub>t</sub>	5 mM
Titrationmittel	0.1 M KOH	Titrationmittel	1.0 M KOH
Anzahl der Schritte	60 x 0.018 mL	Anzahl der Schritte	60 x 0.018 mL
Gesamtzugabe	1.08 mL	Gesamtzugabe	1.08 mL
pH-Bereich	4.21 - 9.82	pH-Bereich	3.61 - 10.34
Mischzeit / s	300	Mischzeit / s	300
Max. Wartezeit / s	120	Max. Wartezeit / s	120
<b>log <math>\beta</math> (ML)</b>	<b>8.28(1)</b>	<b>log <math>\beta</math> (ML)</b>	<b>8.54(2)</b>
<b>log <math>\beta</math> (ML<sub>2</sub>)</b>	<b>16.11(1)</b>	<b>log <math>\beta</math> (ML<sub>2</sub>)</b>	<b>16.67(1)</b>
<b>log <math>\beta</math> (ML<sub>2</sub>H-1)/ pK<sub>s</sub></b>	<b>5.87(3)/ 10.25(5)</b>	<b>log <math>\beta</math> (ML<sub>2</sub>H-1)/ pK<sub>s</sub></b>	<b>5.80(5)/ 10.87(5)</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0.78</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>0.62</b>

[a]  $\beta_{abc} = [M_aL_bH_c] / \{[M]^a \times [L]^b \times [H]^c\}$ ; log  $\beta_{abc} = \log \beta (M_aL_bH_c)$ .

Die Titration in 1.0 M KNO<sub>3</sub> Medium zeigt eindeutig, dass zudem das MLH Teilchen keinerlei Relevanz für ein vollständiges Teilchenmodell aufweist und somit konstatiert werden kann, dass für eine adäquate Beschreibung des Cu<sup>2+</sup> dazol Systems ein einziges Teilchenmodell genügt. An dieser Stelle wird auf die Diskussion des Ni<sup>2+</sup> dazol System verwiesen, da die dort angestellten Überlegungen grundsätzlich ebenfalls für den hiesigen Fall gelten. Die Diskussion der ML<sub>2</sub> Spezies und deren Deprotonierungsprodukt ist diesbezüglich interessant, da es sich bei

der Formulierung  $ML_2H_{-1}$  des Makroteilchens sowohl um die Deprotonierung der Alkoholgruppe als auch um diejenige eines apical koordinierenden Aqualiganden handeln könnte. Dabei stehen sich zwei Effekte gegenüber; auf der einen Seite der wohlbekannte Jahn-Teller-Effekt, auf der anderen das Design des Liganden dazol zur potentiellen facialen Koordination bei vollständiger (tridentater) Beteiligung des N,N,O-Donorsatzes. Es ist an dieser Stelle schwierig dem (konsekutiven) Deprotonierungsprodukt des Makroteilchens  $ML_2$  ein entsprechendes Mikroteilchen zweifelsfrei zuordnen zu können, zumal der  $pK_s$ -Wert sich in einem Bereich bewegt, der sowohl zu dem eines Aqualiganden als auch zu dem einer koordinierenden Alkoholgruppe passt. Sollte der Fall eintreten, dass durch die Jahn-Teller-Verzerrung eine facial Koordination erschwert bzw. ganz verhindert wird, so wäre zu erwarten, dass sich dies in den Stabilitätskonstanten niederschlägt. Konkret könnte sich dies darin zeigen, dass beispielsweise die Stabilitätskonstanten der Nickel(II)-Komplexe entweder sehr ähnliche oder gar höhere Werte aufweisen würden (Inversion der Irving-Williams-Reihe) als die entsprechenden Kupfer(II)-Komplexe. Dies wird aber nicht beobachtet. Zudem zeigt sich bei einem Vergleich der individuellen Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-Komplexe  $ML$  und  $ML_2$ , dass sich beide gerade einmal um 0.45 (0.1 M KCl) und 0.41 (1 M  $KNO_3$ ) unterscheiden. Ein solcher Wert spricht sehr dafür, dass sich der  $ML_2$  Komplex in nahezu gleichem Ausmaß bildet, wie dies für den  $ML$  Komplex der Fall ist und somit bei dem Makroteilchen  $ML_2$  von einem vollständig facial koordinierten Kupfer(II) ausgegangen werden kann. Diese Annahme wird zudem ebenso durch die Festkörperstruktur des bis-Komplexes in seiner *trans*-Form gestützt. Diese wird am Ende des übergeordneten Kapitels eingehend diskutiert.

### 1.4.4 Stabilitätskonstanten von Zink(II)-Komplexen

Metallkomplexe mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zeigen mit dem Liganden dazol eine vergleichsweise schwache Komplexbildung. Daher war bereits abzusehen, dass - falls überhaupt eine Komplexbildung mit  $\text{Zn}^{2+}$  stattfinden würde - diese entweder sehr schwach ausfällt oder sogar mit potentiometrischer Titration gar nicht mehr detektierbar ist. Es zeigte sich allerdings, dass diese Methode immer noch sensitiv genug ist, um Komplexbildung zwischen Zink(II) und dazol durch die auftretende pH-Wert-Absenkung bestimmen zu können.

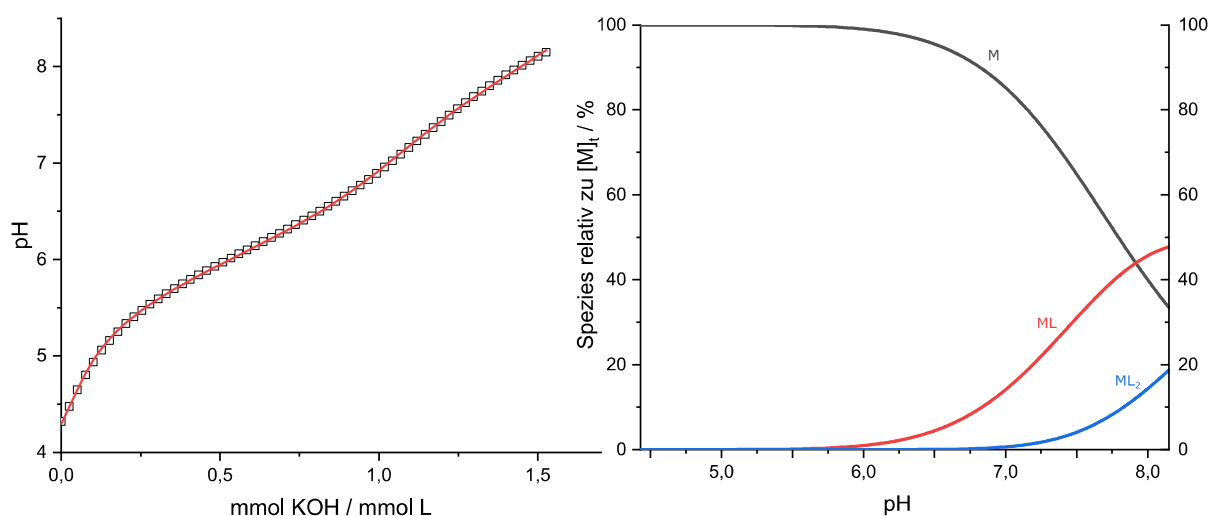


Abbildung 20: Eine repräsentativ dargestellte gemessene ML-Titrationskurve (Kästchen) mit dazugehörigem berechnetem Fit (durchgezogene rote Linie,  $\sigma = 0.95$ ) und zugehöriger Teilchenverteilung nach Modell A. Messung in 0.1 M KCl Hintergrundelektrolytmedium und 25°C;  $c_M = 0.5$  mM,  $c_L = 1$  mM.

Wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist, setzt die Bildung des ML-Komplexes erst bei einem pH-Wert von ca. 6 ein - deutlich später als mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Dies ist allein schon an dem deutlich ausgeprägten Sprung zu Beginn der ML-Titration zu erkennen, ohne jegliche softwaregestützte Auswertung<sup>7</sup>. Dass Zink(II) mit dazol erheblich schwächere Komplexe als mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  bildet, war zu erwarten, da das  $d^{10}$ -System über keinerlei Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LSFE) verfügt und somit eine wichtige Triebkraft zur Komplexbildung fehlt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Titrationsen konnte die ML-Titration mit  $\text{Zn}^{2+}$  nicht mit mehr Äquivalenten als  $\sim 1.5$  mmol KOH / mmol L durchgeführt werden, da im basischeren pH-Bereich eine schwerlösliche Spezies - möglicherweise  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  - aus der Messlösung auszufallen begann. Eine Zusammenfassung der Messparameter ist Tabelle 9 zu entnehmen.

<sup>7</sup> Durch die äußerst schwache Komplexbildung zu Beginn der ML-Titration, werden keine nennenswerten Mengen Protonen des Liganden durch die Lewisäure-Acidifizierung freigesetzt, wodurch ein Puffergebiet zu Beginn fehlt.



Tabelle 9: Parameter der  $\text{Zn}^{2+}$  ML-Titration und Stabilitätskonstanten  $\log \beta^{[a]}$  aus 0.1 M KCl Medium zu den Teilchenmodellen A, B und C

Messmethode	Potentiometrie				
Titrationstyp	kontinuierlich				
Hintergrundelektrolyt	<b>0.1 M KCl</b>				
Anzahl der Messungen	5				
$[\text{L}]_t$	1.0 mM				
$[\text{H}]_t$	2.0 mM				
$[\text{M}]_t$	0.5 mM				
Titrationmittel	0.1 M KOH				
Anzahl der Schritte	60 x 0.013 mL				
Gesamtzugabe	0.78 mL				
pH-Bereich	4.32 - 8.15				
Mischzeit / s	300				
Max. Wartezeit / s	120				
<b>Modell A</b>		<b>Modell B</b>		<b>Modell C</b>	
$\log \beta (\text{ML})$	<b>4.35(2)</b>	$\log \beta (\text{ML})$	<b>4.38(3)</b>	$\log \beta (\text{ML})$	<b>4.39(2)</b>
-	-	$\log \beta (\text{MLH}_{-1})/$ $\text{p}K_s$	<b>-4.5(5)/</b> <b>8.9(4)</b>	$\log \beta (\text{MLH}_{-1})/$ $\text{p}K_s$	<b>-4.28(4)/</b> <b>8.67(5)</b>
$\log \beta (\text{ML}_2)$	<b>8.14(4)</b>	$\log \beta (\text{ML}_2)$	<b>7.7(7)</b>	$\log \beta (\text{ML}_2)$	-
$\sigma$	<b>0.95</b>	$\sigma$	<b>0.93</b>	$\sigma$	<b>0.93</b>

$[a] \beta_{abc} = [\text{M}_a\text{L}_b\text{H}_c] / ([\text{M}]^a \times [\text{L}]^b \times [\text{H}]^c)$ ;  $\log \beta_{abc} = \log \beta (\text{M}_a\text{L}_b\text{H}_c)$ .

Das Teilchenmodell A mag aufgrund des kleinen zugänglichen pH-Bereiches und der schwachen Komplexe, die gebildet werden können, vergleichsweise simpel erscheinen, bedarf allerdings einer eingehenderen Betrachtung. Eine Diskussion von deprotonierten Spezies des  $\text{ML}_2$  Komplexes ist aufgrund des Ausfalls an - nicht näher spezifizierten - Substanz ohnehin hinfällig. Möglich in diesem Zusammenhang wäre aber die Annahme zur Bildung eines  $\text{MLH}_{-1}$  Teilchens, welches als Deprotonierungsprodukt des ML Komplexes aufgefasst werden kann (Modell B und C). Ein, um eine solche Spezies, erweitertes Teilchenmodell B kann in der Tat ohne Probleme verfeinert werden und führt zu einem  $\sigma$ -Wert von 0.93. Diese Spezies besäße einen  $\text{p}K_s$ -Wert von 8.9(4) und würde somit tatsächlich in den Bereich von Deprotonierungskonstanten von Aquakomplexen der ersten Übergangsmetallreihe fallen. Zwei Dinge sollten allerdings

beachtet werden. Zum einen handelt es sich bei dem  $\text{MLH}_{-1}$  Teilchen (Modell B) um eine minor-species, welche innerhalb des gemessenen pH-Bereiches zu maximal ca. 10 % auftreten würde und aus diesem Grund eine entsprechend hohe Standardabweichung besitzt. Dies gilt in gleichem Maße für das  $\text{ML}_2$  Teilchen in Modell B. Der Umstand, dass bereits der ML-Komplex eine geringe Stabilitätskonstante besitzt, muss zur Infragestellung der Bildung eines bis-Komplexes führen, wie er etwa in den Modellen A und B angenommen wird. Viel wahrscheinlicher sollte eine Situation sein, in welcher - in Ermangelung an LFSE - kein  $\text{ML}_2$  Teilchen ausgebildet wird und stattdessen die Bildung eines  $\text{MLH}_{-1}$  Teilchens erfolgt. Diese Annahme fand in der Aufstellung des Modells C Anwendung und führt zu Stabilitätskonstanten, die sich in ihrer Standardabweichung in gleichem Rahmen bewegen wie jene aus Modell A. Zudem zeigen beide Modelle einen hervorragenden  $\sigma$ -Wert (A: 0.95; C: 0.93), die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Frage nach der Interpretation des Makroteilchens  $\text{MLH}_{-1}$  im Sinne eines Mikroteilchens kann sowohl chemisch als auch rein statistisch betrachtet werden. In Anbetracht der Beobachtung der Ausbildung einer schwerlöslichen Spezies bei pH-Werten jenseits von  $\text{pH} = 8$  erscheint es unwahrscheinlich, dass sich ein  $\text{ML}_2$  Komplex in signifikanten Mengen ausbildet. Da  $\text{Zn}^{2+}$  die Tendenz zur Ausbildung von schwerlöslichem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  aufweist, sollte die Annahme gestattet sein, dass dieser Niederschlag entweder als reines  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  oder eine Art Kondensationsprodukt, als Folge einer Deprotonierungssequenz von ML-Aqua-komplexen, angesehen werden kann. Die Bildung von bis-Komplexen steht dem allerdings in direktem Widerspruch und müsste sich - falls sie sich in einem signifikanten Maßstab bilden sollten - in einer Verschiebung des pH-Wertes zu basischeren Werten hin bemerkbar machen, ab welchem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ohne die Anwesenheit eines Komplexbildners aus einer Lösung auszufallen beginnt<sup>8</sup>. Als Grenze, bis zu der sich alle Teilchen in Lösung befinden, wird  $\text{pH} = 8.15$  betrachtet. (Bis zu diesem pH-Wert befindet sich das System im Gleichgewicht.) Somit kann keine Rede von einer signifikanten Erhöhung des pH-Wertes sein. Diesem Gedankengang folgend zeigt ein weiterer - rein statistischer - Ansatz zudem, dass es sich bei der Deprotonierung von ML zu  $\text{MLH}_{-1}$  um einen deprotonierten Aqualiganden des ML-Komplexes handeln sollte. Unter der (gerechtfertigten) Annahme, dass sich das Ligandenfeld (LF) des  $\text{Zn}^{2+}$  nicht von einem oktaedrischen zu einem anderen LF ändert<sup>9</sup>, besitzt diese Spezies drei potentiell deprotonierbare Aqualiganden gegenüber einer deprotonierbaren koordinierenden Alkoholfunktion. Mit einer 75 %-igen Wahrscheinlichkeit handelt es sich folglich um die Deprotonierung eines

<sup>8</sup> Mit  $K_L(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4.5 \times 10^{-17} \text{ M}^3$  ergibt sich für  $[\text{Zn}]_t = 0.5 \text{ mM}$ :  $\text{pH} = 7.5$ .

<sup>9</sup> Per se kann eine Änderung des LF natürlich nicht ausgeschlossen werden. Solche Phänomene gehen allerdings beispielsweise mit einer signifikanten Änderung von zu erwartenden Werten für individuelle Stabilitätskonstanten einher, wie in einer größeren - statt kleineren - konsekutiven individuellen Konstante. Dies ist hier nicht zu beobachten.

Aquakomplexes. Diese Annahme wird zudem durch den  $pK_s$ -Wert von ML (8.67(5); Modell C) bekräftigt, liegt er doch in einem typischen Rahmen für solche Deprotonierungskonstanten. Dies ergibt aus chemischer Sicht ungezwungen Sinn, da bei weiter ansteigendem pH-Wert sich eine unlösliche Spezies bildet. Wie bereits angedeutet, wäre es nicht unwahrscheinlich, wenn es sich dabei um ein Kondensat in Folge der konsekutiven Deprotonierung von Aqualiganden handelt, ist dies doch der gängige Mechanismus zur Ausbildung von schwerlöslichen Metallhydroxiden oder sogar Oxiden. Aus all diesen angeführten Gründen erscheint das gefundene Teilchenmodell C die Situation in Lösung am treffendsten beschreiben zu können. Eine entsprechende Teilchenverteilung ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Tatsache, dass sich diese kaum von derjenigen aus Abbildung 20 unterscheidet, kommt daher, dass die Bruttostabilitätskonstanten für ML und  $MLH_{-1}$  prinzipiell identischen wären, wenn  $MLH_{-1}$  nicht als Deprotonierung aufgefasst werden würde und folglich mit dem  $pK_s$ -Wert auf den  $\log \beta$  (ML) aufaddiert, statt wie hier subtrahiert, werden würde.

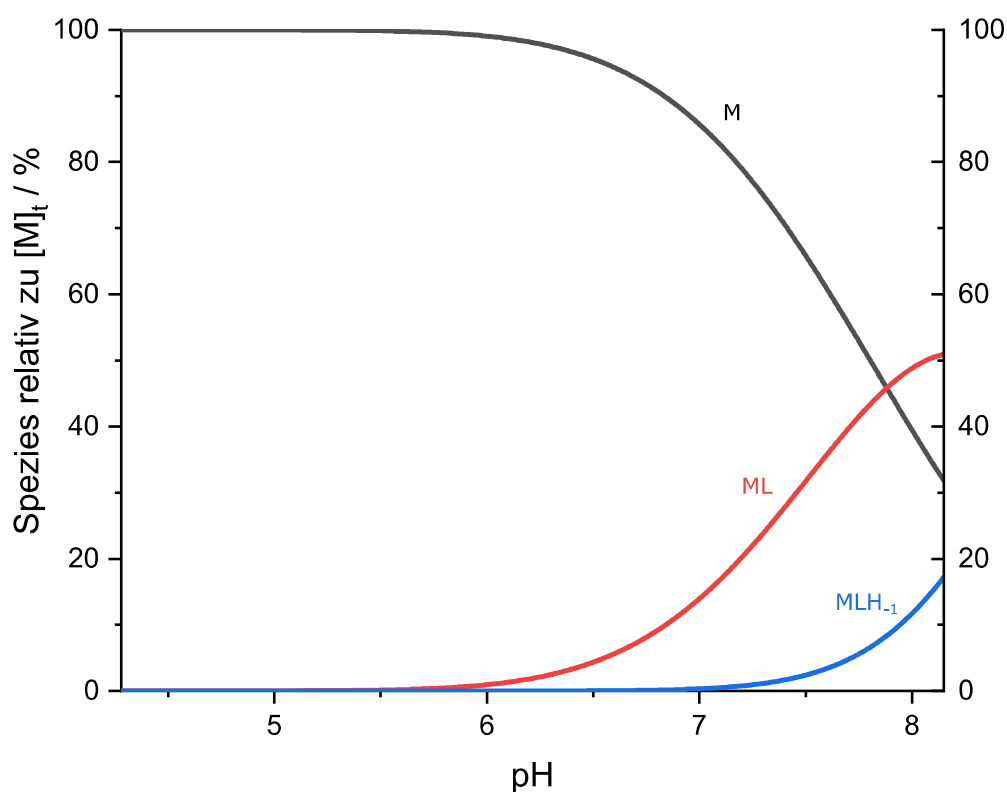


Abbildung 21: Teilchenverteilung von dazol und  $Zn^{2+}$  nach dem Teilchenmodell C.  $c_L = 0.5$  mM;  $c_M = 1.0$  mM (0.1 M KCl, 25°C).

### 1.4.5 Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten

Abschließend sollen die Stabilitätskonstanten untereinander sowie mit denjenigen für den Liganden daza verglichen werden. Ein Blick in Abbildung 22 zeigt die Verläufe der ML-Titrationskurven im Vergleich mit derjenigen des Liganden dazol. Es bleibt festzuhalten, dass allein schon anhand der ML-Titrationskurvenverläufe im Vergleich zur Titrationskurve des Liganden dazol zu erkennen ist, dass  $\text{Cu}^{2+}$  die stabilsten Komplexe mit dem Liganden ausbildet, gefolgt von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ . Letzteres bildet bereits so schwache Komplexe aus, dass der pH-Verlauf zu Beginn der Titration bereits nahezu identisch zu demjenigen des Liganden ist und nur eine vergleichsweise sehr kleine Absenkung des pH-Wertes zu verzeichnen ist. Ferner kann diese ML-Titration nicht mit weiteren Äquivalenten an KOH titriert werden, da bei basischeren pH-Werten eine schwerlösliche Spezies entsteht, welche sich aus der Messlösung in unbekannter Menge abscheidet.

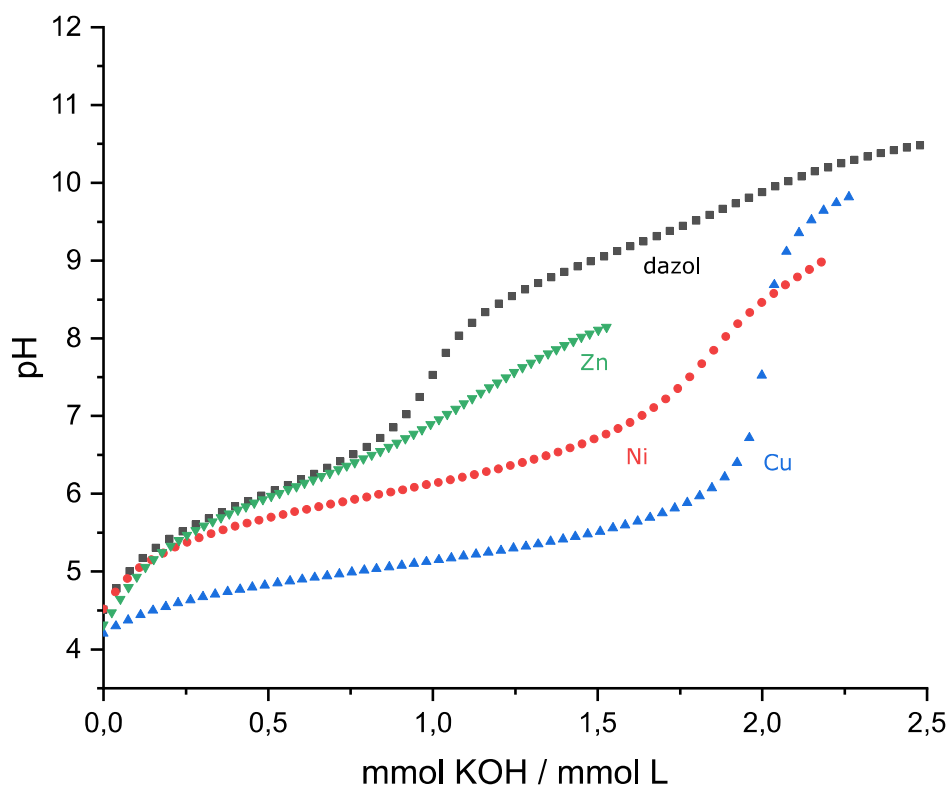


Abbildung 22: Titrationskurve des Liganden dazol im Vergleich mit den ML-Titrationsen von Ni, Cu und Zn (Rot, Blau und Grün, respektive). Dargestellt sind die gemessenen Punkte ohne berechneten Fit.

Die Stabilitätskonstanten der Liganden dazol und daza mit den Metallionen  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Es ist ganz klar ersichtlich, dass dazol deutlich schwächere Komplexe ausbildet als daza. Dabei sollte daran gedacht werden, dass es sich um logarithmierte

Tabelle 10: Stabilitätskonstanten  $\log \beta^{[a]}$  der Liganden dazol (Schwarz) und daza<sup>[b]</sup> (Blau) bei 25°C und 0.1 M KCl

	ML $\log \beta_{110}$	MLH <sub>-1</sub> $\log \beta_{11-1}$	M(HL) $\log \beta_{111}$	ML <sub>2</sub> $\log \beta_{120}$	ML(HL) $\log \beta_{121}$	ML <sub>2</sub> H <sub>-1</sub> $\log \beta_{12-1}$	$\log K_{110}/K_{120}^{[c]}$
Ni <sup>2+</sup>	6.37(1) 10.53(1)	---	---	11.99(1) 20.53(1)	---	2.91(2)	0.75 0.53
Cu <sup>2+</sup>	8.28(1) 11.07(2)	---	---	16.11(1) 20.45(1)	---	5.87(3)	0.45 1.69
Zn <sup>2+</sup>	4.39(2) 7.44(1)	-4.28(4)	---	8.14(4) <sup>[d]</sup> 14.21(1)	---	---	0.56 <sup>[d]</sup> 0.67

[a]  $\beta_{abc} = [M_a L_b H_c] / ([M]^a \times [L]^b \times [H]^c)$ ; [b] Aus Literatur<sup>[6]</sup>; [c] Folgend als  $\log K_1/K_2$  bezeichnet; [d] Bei Annahme des Teilchenmodells A.

Werte handelt, so dass bei dazol Komplexe resultieren, die um das 1000- bis 10000-fache schwächer sind als jene, die mit daza gebildet werden. Im Gegensatz zu dazol weist daza mit Cu<sup>2+</sup> einen protonierten MLH Komplex auf. Dass dieser Typ Komplex bei dem Liganden dazol nicht auftritt, hat sicherlich mit dem exocyclischen O-Donor zu tun, welcher schlicht nicht stark genug an Kupfer(II) koordiniert, um die Bildung solcher Spezies zu erlauben, da angenommen wird, dass die protonierten Cu<sup>2+</sup>-Komplexe im Falle von daza „asymmetrisch“ über ein endocyclisches und das exocyclische Amin koordiniert werden. Wird allerdings der  $\log K_1/K_2$  Wert betrachtet - also jener Wert, welcher die beiden individuellen Komplexbildungskonstanten von ML und ML<sub>2</sub> respektive in Relation zueinander setzt, zeigt sich, dass im Falle des dazol ein nahezu vierfach geringerer Wert (Faktor: 3.76) resultiert als für die Komplexbildung mit daza. Für letzteren Ligand bedeutet dies nichts anderes, als dass die Anlagerung eines zweiten Äquivalents zur Bildung des bis-Komplexes mit Cu<sup>2+</sup> - gegenüber der Bildung des ML-Komplexes - disfavorisiert ist. Dies ist schlicht dem bei Cu<sup>2+</sup> als d<sup>9</sup>-System stark ausgeprägten Jahn-Teller-Effekt zuzuschreiben, welcher eine vollständige faciale Koordination durch zwei Liganden deutlich erschwert. Für den Liganden dazol scheint dies nicht zu gelten, ganz im Gegenteil, der Ligand zeigt eine ausgesprochen hohe Affinität zur Anlagerung eines zweiten Äquivalents an Cu<sup>2+</sup>. Dies ist bemerkenswert, da die Affinität sogar größer ist als bei der Ausbildung von Ni<sup>2+</sup> Komplexen, die als d<sup>8</sup>-System keine Verzerrung des Ligandenfeldes aus elektronischen Gründen aufweisen. Wie bereits in entsprechendem Kapitel mit Kupfer(II) gezeigt, handelt es sich in dem Fall aller Wahrscheinlichkeit nach um eine vollständige faciale Koordination und das trotz des Jahn-Teller-Effekts. Diese Beobachtung wird ebenfalls bei den ML<sub>2</sub> Komplexen im Festkörper gemacht, welche in einem separaten Kapitel näher betrachtet werden sollen. Wie bei Cu<sup>2+</sup> zeigt ebenfalls Ni<sup>2+</sup> eine hohe Tendenz zur Ausbildung von bis-Komplexen ( $\log K_1/K_2 = 0.75$ ), so dass als Folge die ML<sub>2</sub>-Komplexe über einen weiten pH-Bereich die dominierende Spezies in Lösung sind. Dies steht in völliger Analogie zu dem Liganden daza; dieser Effekt wurde bereits als eine Kooperativität zwischen zwei Liganden in ML<sub>2</sub>-Komplexen beschrieben

und die Auswirkungen auf die Komplexbildung wurden ausführlich dargestellt. Summa summarum wirkt sich die Substitution der exocyclischen Aminofunktion bei daza durch eine OH-Gruppe zum dazol drastisch auf die Stabilität der Komplexe aus. Zudem besitzt dazol zwei deutlich basischere  $pK_s$ -Werte als daza, was zusätzlich dazu führt, dass die deutlich schwächere Komplexbildung erst bei basischeren pH-Werten (ca. eine pH-Einheit) einsetzt. Da der Ligand dazol über eine Alkoholgruppe koordiniert, wird diese acidifiziert und in bis-Komplexen bei pH-Werten  $> 9$  in signifikanter Menge deprotoniert. Die Deprotonierung der zweiten OH-Gruppe scheint ebenfalls abzulaufen, resultiert aber in der Bildung eines neutral geladenen bis-Komplexes, welcher offensichtlich schwerlöslich ist und zu Teilen aus der Lösung ausfällt (vgl. Gleichgewichtseinstellungen). Aus diesem Grund ist es allerdings nicht möglich verlässliche und v.a. korrekte  $pK_s$ -Werte für den zweiten Deprotonierungsschritt zu bestimmen.

Abschließend soll eine simulierte Teilchenverteilung von  $Ni^{2+}$  mit den Liganden dazol und daza dargestellt werden, um beispielhaft Komplexbildungseigenschaften von dazol zu visualisieren.

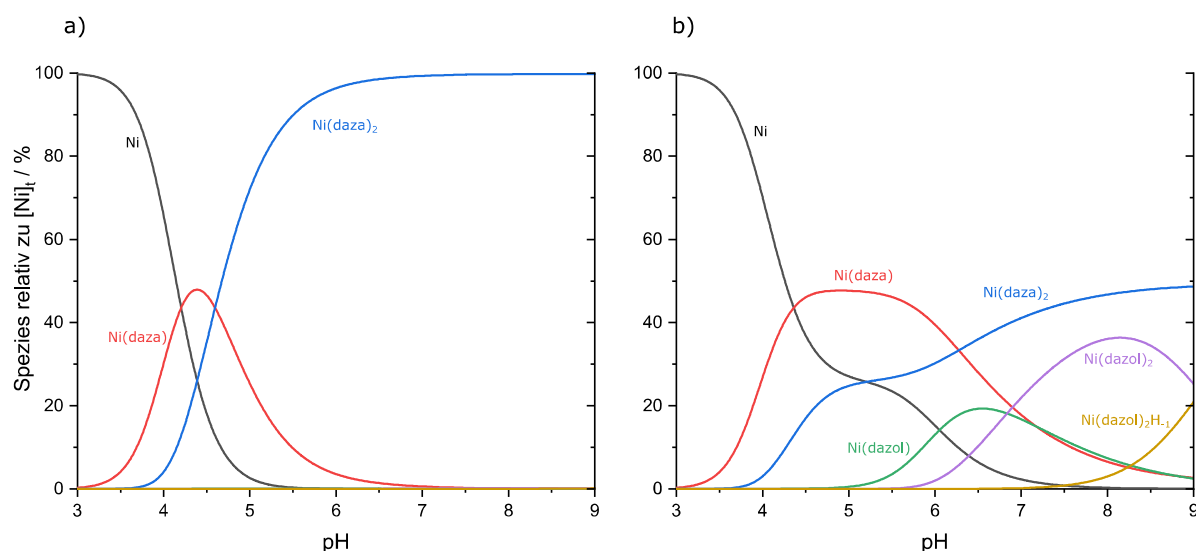


Abbildung 23: Simulierte Teilchenverteilungen homoleptischer Komplexe von  $Ni^{2+}$  mit daza und dazol. a) Ni:daza:dazol (=1:2:2);  $c_{Ni} = 0.5 \text{ mM}$ ,  $c_L = 1 \text{ mM}$ . b) Ni:daza:dazol (=1:1:1);  $c_{Ni} = 1 \text{ mM}$ ,  $c_L = 1 \text{ mM}$ .

Werden Metallsalz und Liganden in einem Verhältnis von 1:2:2 eingesetzt, dominieren die daza ML und ML<sub>2</sub> Komplexe die Lösung derart, dass Komplexe mit dazol praktisch vollständig vernachlässigt werden können (s. Abbildung 23 a). Im Verhältnis von 1:1:1 der genannten Komponenten sieht die Situation allerdings wieder völlig anders aus (s. Abbildung 23 b). Hier bilden sich signifikante Mengen an Nickel-Komplexen mit dazol aus und das, obwohl die individuellen Komplexbildungskonstanten von Ni-daza-Komplexen um ca. das 1000-fache größer sind. An diesem Beispiel wird somit nochmal besonders deutlich, dass die Präsenz von unterschiedlichen Komplexspezies stark von den Verhältnissen (und Konzentrationen) der einzelnen

(Grund-)Komponenten abhängig ist. Zudem spielt ganz offensichtlich die von Romba et al. beschriebene Kooperativität zwischen zwei gleichen Liganden in einem bis-Komplex eine entscheidende Rolle, was besonders deutlich bei  $\text{pH} = 8$  wird, beträgt dort der prozentuale Unterschied der  $\text{ML}_2$  Komplexe gerade einmal 10 %.

#### 1.4.6 Festkörperstrukturen von *trans*- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dazol})_2]^{2+}$ Komplexen

Kupfer(II) ist aufgrund seiner  $d^9$ -Elektronenkonfiguration und einer Entartung des  $e_g$ -Niveaus im oktaedrischen Ligandenfeld ein Paradebeispiel für die Symmetrierniedrigung nach dem Jahn-Teller-Theorem. Dies ist im Hinblick auf die Klasse des Liganden dazol als facial koordinierender Ligand besonders interessant, da dieser Typus in bis-Komplexen für  $4 \leq \text{KZ} \leq 6$  aufgrund seiner Rigidität auf drei Koordinationsmodi beschränkt ist, die da sind:

- a) Koordination mit dem vollständigen Donorsatz beider Liganden,
- b) eine tri- und bidentate Koordination,
- c) eine exklusive bidentate Koordination beider Liganden.

Für den Liganden daza konnte bis dato kein bis-Komplex mit  $\text{Cu}^{2+}$  isoliert werden und entsprechende spektrophotometrische Daten führen, wie Romba et al. anführen, zu dem Schluss, dass bei dem Komplex des Typs  $\text{ML}_2$  die Koordination in Lösung ausschließlich über einen  $\text{N}_5$ -Donorsatz erreicht wird (vgl. Punkt b). Diese Situation wird ebenfalls für den Liganden aaz gefunden, wobei auch bei diesem Liganden keine Festkörperstruktur des  $\text{ML}_2$ -Typs bekannt ist.

Im Zuge der Aufklärung der koordinationschemischen Eigenschaften des Liganden dazol konnten ebenfalls drei Kristallstrukturen von  $\text{Cu}^{2+}$  als bis-Komplex des *trans*-Isomers gewonnen werden. Die Strukturen unterscheiden sich lediglich in der Art der Gegenionen. Die  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordination und die Gesamtladung der Komplexe sind in allen Fällen gleich. Gesetztes Ziel war es einen einfach oder zweifach deprotonierten  $\text{ML}_2$ -Komplex zu gewinnen. Letzterer, so die Überlegung, sollte aufgrund der neutralen Gesamtladung eine schlechte Löslichkeit in wässriger Lösung besitzen. Dieser Umstand wurde bereits im Kapitel über die Gleichgewichtseinstellungen eingehend beschrieben. Wie dort gezeigt, sollte sich die  $\text{ML}_2\text{H}_2$  Spezies ab  $\text{pH} = 11$  aus der Lösung abscheiden. Trotz allen Versuchen konnte kein Vertreter eines deprotonierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexes kristallisiert werden. Stattdessen resultierten aus allen Ansätzen drei *trans*-Komplexe mit der gleichen Ladung aber unterschiedlichen Gegenionen. Bei den Gegenionen handelt

es sich respektive um Bromid, Perchlorat und Tetrachlorocuprat(II). Letztere Struktur soll stellvertretend für alle drei Molekülstrukturen dargestellt werden. Der Komplex *trans*-[Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pccn ( $R_1 = 3.25\%$ ,  $wR_2 = 9.10\%$ ). Gewonnen werden konnten Kristalle dieser Zusammensetzung bei pH > 10 und einem Überschuss an CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, das als Metalledukt diente.

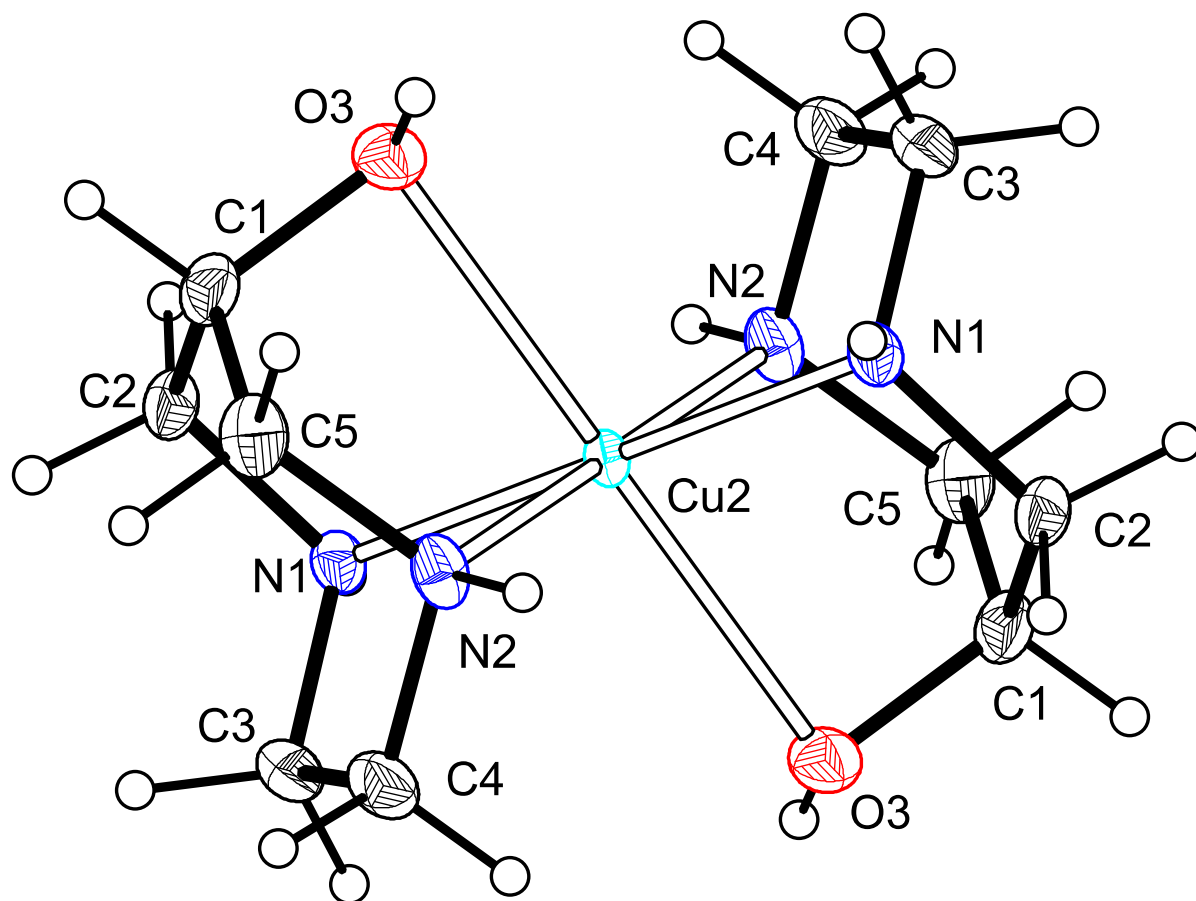


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *trans*-[Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit einem beliebigen Radius gezeichnet.

Das Cu<sup>2+</sup>-Kation liegt auf einer speziellen Lage (Inversionszentrum). Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einer halb besetzten Kupfer(II) Lage (Cu2) und einem Liganden zusammen. Zudem liegen sowohl das Gegenion mit Cu1 als auch das Wassermolekül im Kristall auf einer zweizähligen Achse, die ebenfalls zur asymmetrischen Einheit dazugehören. Wie zu erkennen ist, koordiniert der Ligand an Cu<sup>2+</sup> mit seinem vollständigen Donorsatz. Das [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Gegenion zeigt ein tetraedrisches Ligandenfeld und dient mit seinen Chloroliganden, neben dem Ladungsausgleich, als Wasserstoffbrückenakzeptor. Das im Kristall anwesende H<sub>2</sub>O Molekül nimmt sowohl die Funktion eines H-Donors als auch die eines H-Akzeptors wahr (s. Abbildung 25).



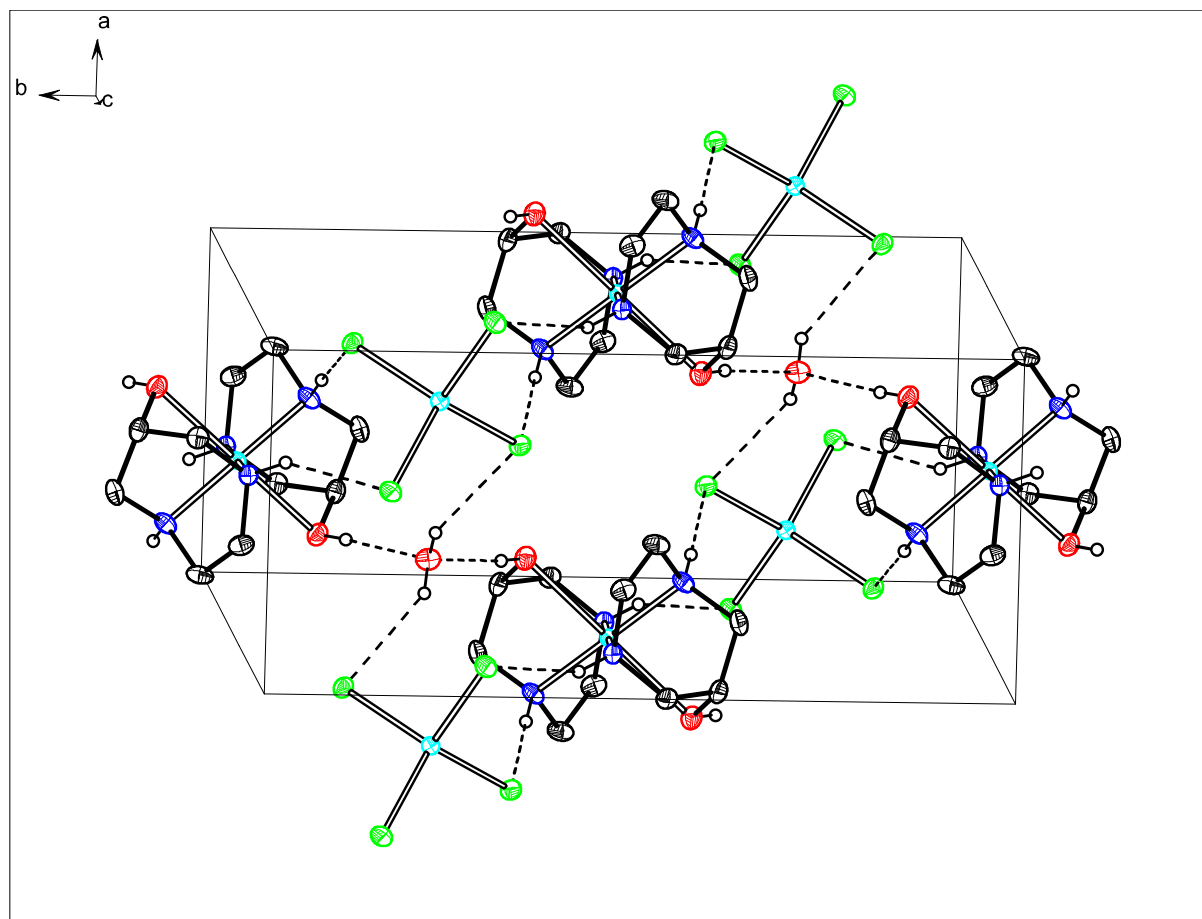


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien). Aliphatische Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius dargestellt. Farbcodierung: Cu, Türkis; C, Schwarz; N, Blau; O, Rot; Cl, Grün; H, Weiß.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsparameter für *trans*-[Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O)

Cu(2)-N(1)	2.0372(11) Å	N(2)#2-Cu(2)-O(3)#2	99.24(4)°
Cu(2)-N(2)	2.0289(11) Å	N(2)-Cu(2)-O(3)#2	80.76(4)°
Cu(2)-O(3)	2.4041(11) Å	N(1)#2-Cu(2)-O(3)#2	98.08(4)°
Cu(1)-Cl(1)	2.2686(4) Å	N(1)-Cu(2)-O(3)#2	81.92(4)°
Cu(1)-Cl(2)	2.2255(3) Å	N(2)#2-Cu(2)-O(3)	80.76(4)°
N(2)#2-Cu(2)-N(1)#2	78.00(4)°	N(2)-Cu(2)-O(3)	99.24(4)°
N(2)-Cu(2)-N(1)#2	102.00(4)°	N(1)#2-Cu(2)-O(3)	81.92(4)°
Cl(2)-Cu(1)-Cl(2)#1	139.12(2)°	Cl(2)#1-Cu(1)-Cl(1)#1	98.929(12)°
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	97.629(12)°	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	131.30(2)°

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Positionen: #1 -x+1/2, -y+1/2, z; #2 -x, -y+1, -z+1.

Der Jahn-Teller-Effekt zeigt sich im Festkörper besonders deutlich an der um 18 % elongierten Cu(2)-O(3) Bindungslänge, im Vergleich zum mittleren Cu(2)-N(X) (X= 1,2) Bindungsabstand. Dies indiziert klar eine Verzerrung hin zur Punktgruppe  $D_{4h}$ , sofern ausschließlich die Donoratome des Liganden als Punktladungen unter Nichteinbeziehung des Kohlenstoffgrundgerüsts betrachtet werden. Das Tetrachlorocuprat(II) befindet sich hingegen in einer verzerrten tetraedrischen Koordinationsumgebung, was sich dementsprechend auch in den gefundenen Bindungswinkeln äußert (Tabelle 11).

Die Ausbildung des Wasserstoffbrückennetzwerks weist eine erwähnenswerte Besonderheit

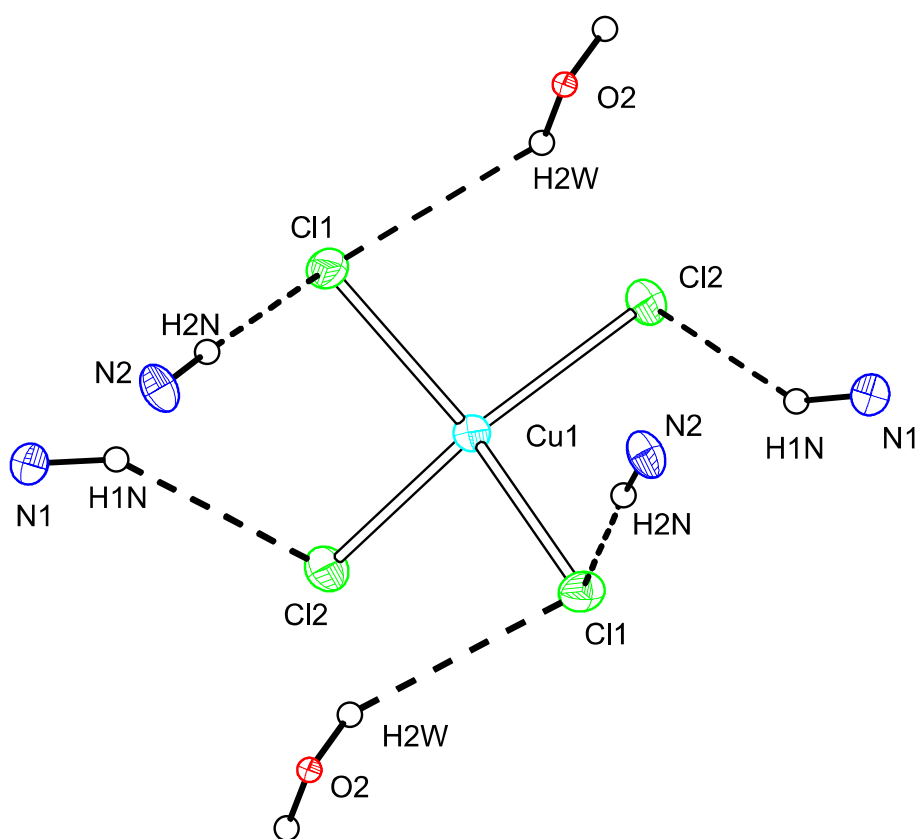


Abbildung 26: Wasserstoffbrücken an  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Dargestellt sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit die relevanten Fragmente. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius dargestellt. Farbcodierung: Cu, Türkis; N, Blau; O, Rot; Cl, Grün; H, Weiß.

auf, welche bereits auch bei der Diskussion der Kokristalle zwischen dem vollständig protonierten Liganden  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  mit respektive KCl und KBr beschrieben wurde.

Die Chloroliganden des  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  sind metallgebunden und zeigen als Akzeptoren für Wasserstoffbrücken die bekannte Eigenschaft, dass alle  $\text{Cu}(1)-\text{Cl}(X)\cdots\text{H}$  (X = 1,2) Bindungswinkel nahe bei  $90^\circ$  liegen<sup>[31–33]</sup>.

Aufgrund der Lage des Cu(1) auf einer kristallographischen zweizähligen Achse ergeben sich drei unterschiedliche  $H\cdots Cl(X)-Cu(1)$  Winkel ( $X = 1,2$ ) zu:  $H2W\cdots Cl(1)-Cu(1)$ ,  $85.3(6)^\circ$ ;  $H1N\cdots Cl(2)-Cu(1)$ ,  $92.9(4)^\circ$ ;  $H2N\cdots Cl(1)-Cu(1)$ ,  $106.7(5)^\circ$ .

Eine Zusammenfassung aller relevanten Strukturparameter der drei Kristallstrukturen ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsparameter für  $trans-[Cu^{II}(\text{dazol})_2]^{2+}$  mit den entsprechenden unterschiedlichen Gegenionen

Gegenion	Raumgruppe	Cu–O <sub>Ligand</sub> [Å]	Cu–N [Å]	Cu–O/Cu–N [%]	Puckering-Parameter <sup>[a]</sup>			
					q <sub>2</sub> [°]	q <sub>3</sub> [°]	φ <sub>2</sub> [°]	φ <sub>3</sub> [°]
Br <sup>−</sup>	P-1	2.368(2)	2.021(2) 2.031(2)	17	0.60	0.66	177	358
ClO <sub>4</sub> <sup>−</sup>	P-1	2.368(1)	2.022(1) 2.045(1)	17	0.61	0.66	180	0
[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2−</sup>	Pccn	2.404(1)	2.037(1) 2.029(1)	18	0.63	0.65	165	355

[a] Zur Vergleichbarkeit der Parameter siehe Literatur<sup>[23]</sup>.

Alle drei Strukturen zeigen bei der vollständigen tridentaten Koordination des Liganden dazol an Kupfer(II) eine ausgeprägte Jahn-Teller-Verzerrung, die sich in einer 17 % bzw. 18 % längeren Cu–O-Bindungen bemerkbar macht. Ein Vergleich der Puckering-Parameter unterstreicht deutlich, dass sich die Liganden aller drei Strukturen in einer nahezu perfekten chair-Konformation befinden. Dieser Befund verdeutlicht nochmals die Beteiligung der alkoholischen Donorgruppe an der Koordination des Metallkations.

Die Tatsache, dass innerhalb der verwandten Liganden daza, aaz und dazol, letzterer vollständig tridentat an Cu<sup>2+</sup> koordiniert, stützt ebenfalls die Untersuchungen in wässriger Lösung (vgl. Kap. 1.4.3). Dort wurde gezeigt, dass der ML<sub>2</sub> Komplex im basischen pH-Bereich konsekutiv an den OH-Donoren deprotoniert werden kann. Unzählige Versuche zur Isolierung eines zweifach deprotonierten ML<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Komplexes schlugen jedoch fehl, sodass die Annahme zur Ausbildung dieses Komplexes allein auf Auswertung potentiometrischer Daten beruht.

## 1.5 Komplexe mit Cobalt(III)

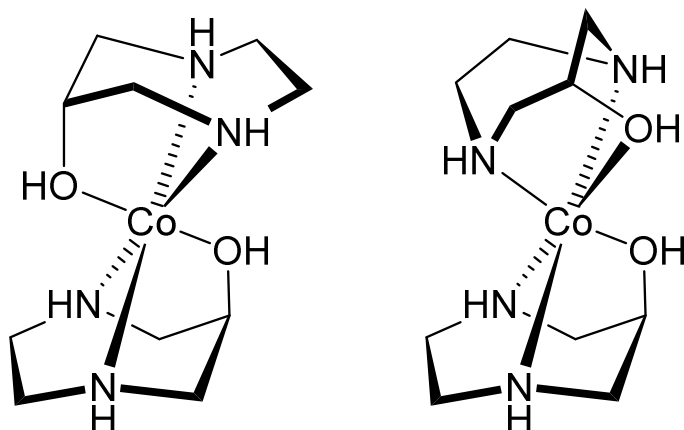


Abbildung 27: Zwei diastereomere Isomere von Cobalt-Komplexen. Links: *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>2/3+</sup> (*C*<sub>2h</sub>-symmetrisch); rechts: *cis*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>2/3+</sup> (*C*<sub>2</sub>-symmetrisch).

Die *C*<sub>s</sub>-Symmetrie des Liganden dazol erlaubt bei der Komplexbildung in einem oktaedrischen Ligandenfeld mit der Koordinationszahl 6 die Ausbildung von insgesamt drei Stereoisomeren bei ML<sub>2</sub> Komplexen, wohingegen es immer nur ein Isomer des ML Typs gibt. Bei den Stereoisomeren der ML<sub>2</sub> Komplexe handelt es sich um ein Enantiomerenpaar, welches die *cis*-Form ausbildet (Punktgruppe *C*<sub>2</sub>) und

um eine *trans*-Form (Punktgruppe *C*<sub>2h</sub>), die nur aus einem Isomer besteht (s. Abbildung 27). Da sich die ML<sub>2</sub> Komplexe in achiraler Umgebung bilden (Wasser als Lösemittel), ist die Bildung der *cis*-Form nicht enantiospezifisch und sollte deshalb racemisch erfolgen. Handelt es sich bei dem Metallzentrum um eines, das labile Komplexe bildet, wandeln sich alle drei isomeren Formen bei normalen Laborbedingungen (1 atm, 25°C) allerdings rasch ineinander um und bilden somit im Gleichgewicht eine Mischung aus den verschiedenen isomeren Formen. Durch Bildung labiler Komplexe mit Co<sup>2+</sup> und anschließender Oxidation zu inerten Co<sup>3+</sup> Komplexen kann die Verteilung der isomeren Formen im Gleichgewicht - bildlich gesprochen - eingefroren werden, da die Umwandlung der einzelnen isomeren Formen in der Oxidationsstufe +III i.d.R. kinetisch stark gehemmt ist. Dies erlaubt die Untersuchung der sich in Lösung ausbildenden Isomere. In diesem Kapitel werden ML<sub>2</sub> Co<sup>3+</sup> Komplexe von dazol beschrieben und deren Eigenschaften sowohl in Lösung als auch im Festkörper präsentiert.

### 1.5.1 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(III)-Komplexen

Die Synthese von ML<sub>2</sub> Co<sup>3+</sup> Komplexen erfolgt durch Oxidation einer Lösung bei Raumtemperatur bestehend aus einem Äquivalent Co<sup>2+</sup> und zwei Äquivalenten dazol (*c*<sub>M</sub> ~ 10 mM) bei einem pH-Wert ≥ 10 für 42 h. Die vollständige Oxidation wurde durch die halbquantitative Bestimmung des Co<sup>2+</sup> Gehalts mittels eines kolorimetrischen Teststäbchens überprüft. Wird Sauerstoff oder ein Luftstrom durch die Co<sup>2+</sup> Ligand Lösung bei basischem pH-Wert gespült, ändert sich die Farbe der Lösung rasch von leicht rosa zu intensivem kirschrot, was die einsetzende Oxidation indiziert. Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt nach der Oxidation genau acht Signale, was die

Ausbildung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  in der *cis*- (fünf Signale) und *trans*-Form (drei Signale) anzeigt. Das entsprechende  $^1\text{H}$ -NMR zeigt ebenso deutlich die Ausbildung der beiden Isomere an<sup>10</sup>. Zur präparativen Trennung der *cis*- und *trans*-Form wurde das Gemisch über eine SP Sephadex C-25 Säule (AAV 3) getrennt. Präparativ erforderte dies eine effektive Säulenlänge von 1.80 m (Strecke mit Harz; Durchmesser: 20 mm). Die Trennung erfolgte dafür gradientfrei mit 0.05 M Trinatriumcitrat-Lösung und lieferte nach fünf Tagen zwei, voneinander scharf getrennte, rote Banden. Nach getrennter Isolierung und separater Entsalzung über einen konditionierten Kationenaustauscher (AAV 1) konnten beide Banden jeweils mit 3 M HCl vom KAT gespült werden. Bande 1, diejenige mit geringerer Retentionszeit, erwies sich als *trans*-Isomer und kann zweifelsfrei mittels NMR-Daten als solches nachgewiesen werden. Bande 2, jene mit größerer Retentionszeit, zeigte zur Überraschung nicht die für die *cis*-Form erwarteten fünf Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR, sondern - je nach  $\text{pH}^*$ -Wert<sup>11</sup> - acht oder sogar elf Signale. Eine ähnliche Abhängigkeit vom  $\text{pH}^*$ -Wert ist ebenfalls für das *trans*-Isomer zu beobachten, bei dem je nach Bedingung entweder drei oder sechs Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR gemessen werden. Wie sich herausstellte, enthält Bande 2 sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer. Dadurch ist auch zu erklären, warum im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei  $\text{pH}^* > 3$  acht Signale beobachtet werden. Die Erscheinung, dass bei  $\text{pH}^*$ -Werten in stark saurem Bereich zusätzlich drei weitere Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR zu beobachten sind, wird ebenfalls für das reine *trans*-Isomer (Bande 1) beobachtet, wodurch letztlich sechs Signale bei  $\text{pH}^* < 3$  gemessen werden. In beiden Fällen stammen die drei additiven Signale zweifelsfrei von Produkten, die aus dem *trans*-Isomer entstanden. Dies wird im späteren Verlauf des Kapitels wieder aufgegriffen und diskutiert. Die Tatsache, dass Bande 2 offenkundig zwei Isomere enthält, führte zur Aufdeckung, dass das *cis*-Isomer bei bestimmten Bedingungen relativ schnell zu der *trans*-Form isomerisiert. Hierfür spricht beispielsweise auch der Umstand, dass bei der präparativen Trennung über die Sephadex-Säule zwei scharfe, voneinander getrennte Banden beobachtet wurden, die über den gesamten Zeitraum der Trennoperation (fünf Tage) eine kompakte und diskrete Bandenform beibehielten. Eine eingehende und detaillierte Untersuchung der Isomerisierung, einschließlich der Kinetik, erfolgt im Laufe des Kapitels. Zunächst erfolgt eine Strukturaufklärung von *trans*- und *cis*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  mittels NMR-Daten. Hierzu zeigt Abbildung 28 die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren des *trans*-Komplexes bei einem  $\text{pH}^* = 7.5$ .

<sup>10</sup> Genau genommen müssen sich – wie eingangs erwähnt – drei Isomere ausgebildet haben. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird vereinfachend von der *cis*- und *trans*-Form gesprochen, wohlwissend, dass ein Enantiomerenpaar die Signale der *cis*-Form erzeugt.

<sup>11</sup> Die Bezeichnung „ $\text{pH}^*$ “ resultiert aus der pH-Messung in deuteriertem Lösemittel ( $\text{D}_2\text{O}$ ) mittels einer zuvor wässrig kalibrierten pH-Elektrode, wobei der ausgegebene Messwert in  $\text{D}_2\text{O}$  ohne Umrechnung als „ $\text{pH}^*$ “ bezeichnet wird. Diese Formulierung gilt nachfolgend für die gesamte Arbeit.

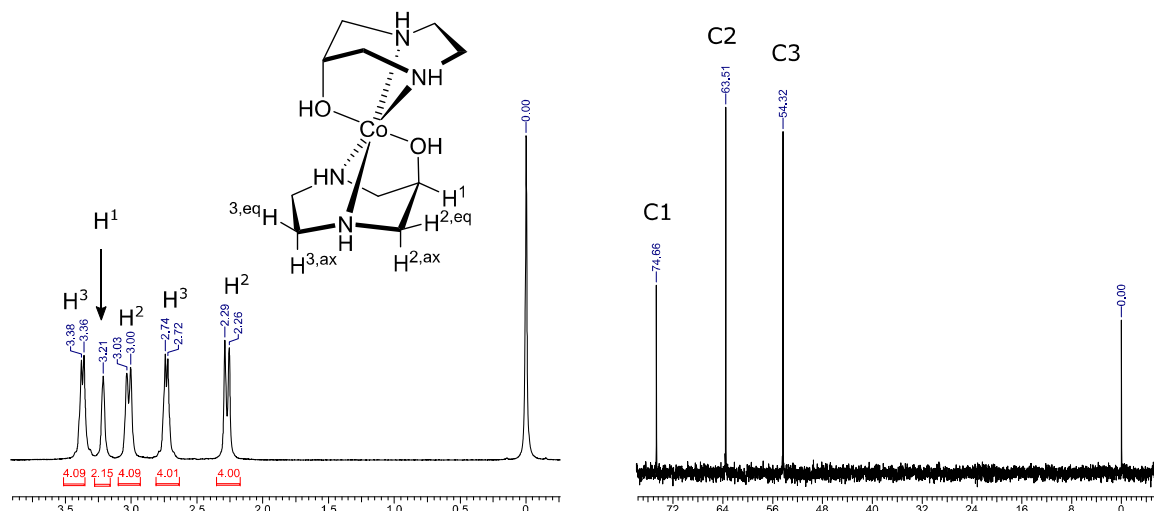


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren des  $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  Komplexes bei  $\text{pH}^* = 7.5$ . Die Zuordnung der Protonen und C-Atome erfolgte mit Hilfe von HH- und CH-COSY Spektren. Es kann nicht zwischen äquatorialen (eq) und axialen (ax) Wasserstoffatomen unterschieden werden. Die Benennung der C-Atome richtet sich nach der Nummer der dort gebundenen H-Atome.

Durch die im Komplex vorhandenen Symmetrieelemente zweiter Art zeigen die Spektren einen einfachen Aufbau, woran der *trans*-Komplex auch eindeutig vom *cis*-Komplex unterschieden werden kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR verfügt über exakt fünf Signalgruppen, welche sich - unter Auswertung von HH- und CH-COSY - eindeutig den jeweiligen Protonen zuordnen lassen. Aufgrund der durch die Komplexbildung erzwungenen Rigidität des Liganden erzeugen sowohl axiale als auch äquatorial angeordnete H-Atome eigene Signale. Im HH-COSY wird eine schwache Kopplung zwischen H2 und H3 gefunden, was für eine W-Kopplung der jeweiligen äquatorialen Wasserstoffatome  $\text{H}^{2,\text{eq}}$  und  $\text{H}^{3,\text{eq}}$  spricht. Sie fällt jedoch so schwach aus, dass keine verlässliche Zuordnung durchgeführt werden kann. Der Umstand, dass sich der *cis*-Komplex zum *trans*-Komplex umwandelt, führt naturgemäß dazu, dass eine Isolierung des erstgenannten sich sehr schwierig gestaltet. In dieser Arbeit konnte kein *cis*-Komplex isoliert werden, ohne dass auch gleichzeitig das *trans*-Isomer in Lösung vorhanden wäre. Für die Zuordnung der Signale eines *cis*-/*trans*-Gemisches stellt dies jedoch kein Hindernis dar, da durch die Kenntnis der Signale der jeweiligen Kerne aus dem *trans*-Komplex die restlich verbliebenen Signale zwangsläufig jenen des *cis*-Isomers zugeordnet werden können. Hierbei gilt es allerdings unbedingt zu beachten, dass sich die Spektren - wie eingangs erwähnt - bei unterschiedlichen  $\text{pH}^*$ -Werten deutlich voneinander unterscheiden bzw. sogar zusätzliche Signale auftreten können. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass die koordinierenden OH-Gruppen des Liganden so stark acidifiziert werden, dass sie schlicht deprotoniert werden können. Bei labilen Komplexen mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  konnte zumindest jeweils die erste Deprotonierung in Lösung

erfasst und zu respektive  $pK_{s,1} = 9.08(2)$  und  $10.25(5)$  bestimmt werden. Cobalt(III) hingegen acidifiziert die Alkoholfunktion deutlich stärker<sup>[35]</sup>, was schlicht der dreifach positiven Ladung des Kations geschuldet ist. Ferner führt die Ladung dazu, dass selbst bei einer zweiten konsekutiven Deprotonierung der koordinierenden Alkoholfunktionen der Komplex immer noch eine einfach positive Ladung besitzt und somit in Lösung verbleibt. Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, dass, je nach  $pH^*$ -Wert, unterschiedliche Spektren resultieren können. Aufgrund dessen ist folglich die Schreibweise „*trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+„</sup> - je nach Bedingung - nicht immer korrekt, da offensichtlich durch den Deprotonierungsgrad sich auch die Gesamtladung des Komplexes ändert und sich zwischen +3 und +1 bewegen kann. Um allerdings Missverständnissen und einer unnötig verkomplizierten Nomenklatur diesbezüglich auszuweichen, wird in dieser Arbeit stets nur die tendenziöse Form [Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> für den allgemeinen Gebrauch angewandt. Die Eigenschaft, dass nicht-labile Wasserstoffatome in Nähe eines basischen Zentrums innerhalb eines Moleküls bei Protonierung eine Entschirmung erfahren, kann in einer <sup>1</sup>H-NMR-Titration ausgenutzt werden. Je näher sich ein NMR-aktiver, nicht-labiler Kern an der basischen/labilen Position befindet, desto stärker wirkt sich die Änderung des Protonierungsgrades auf seine chemische Verschiebung aus. Somit erlaubt es diese Methode aufgrund der vom  $pH^*$ -Wert abhängigen chemischen Verschiebung sowohl Aussagen über den Ort der Deprotonierung zu treffen als auch die entsprechenden  $pK_s$ -Werte zu ermitteln. Diese Art von Titration stellt somit in Fällen, die eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie erlauben, eine äußerst potente Methode dar. Gegenüber der potentiometrischen Titration gibt es zudem den entscheidenden Vorteil, dass selbst  $pK_s$ -Werte, die entweder sehr sauer ( $pK_s < 2$ ) oder sehr basisch ( $pK_s > 12$ ) sind, bestimmt werden können. Zudem können selbst organische Verbindungen mit nicht störenden Verunreinigungen zur NMR-Titration verwendet werden, sofern dies nicht anders zu realisieren ist. Natürlich besitzt auch diese Methode gewisse Nachteile, so wurde beispielsweise keine annähernd konstante Ionenstärke über den ganzen Messbereich eingestellt, um nur einen Nachteil zu nennen.

Zur Durchführung wurden in einem  $pH^*$ -Bereich von 1-10 mehrere <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgezeichnet. Bereiche, in denen eine Änderung der chemischen Verschiebung eines oder mehrerer Signale festgestellt worden ist, wurden engmaschiger gemessen. Es zeigte sich, dass bei einer Auftragung der Signale in Abhängigkeit des  $pH^*$ -Wertes genau zwei Plateaus mit einem ausgeprägten und einem angedeuteten Sprung resultieren. Anders als bei der Auswertung von klassischen Titrationskurven, in denen der pH gegen die Zugabemenge an Titrationsmittel aufgetragen wird, sind  $pK_s$ -Werte aus NMR-Titrationen in den Sprüngen der chemischen Verschiebungen lokalisiert.

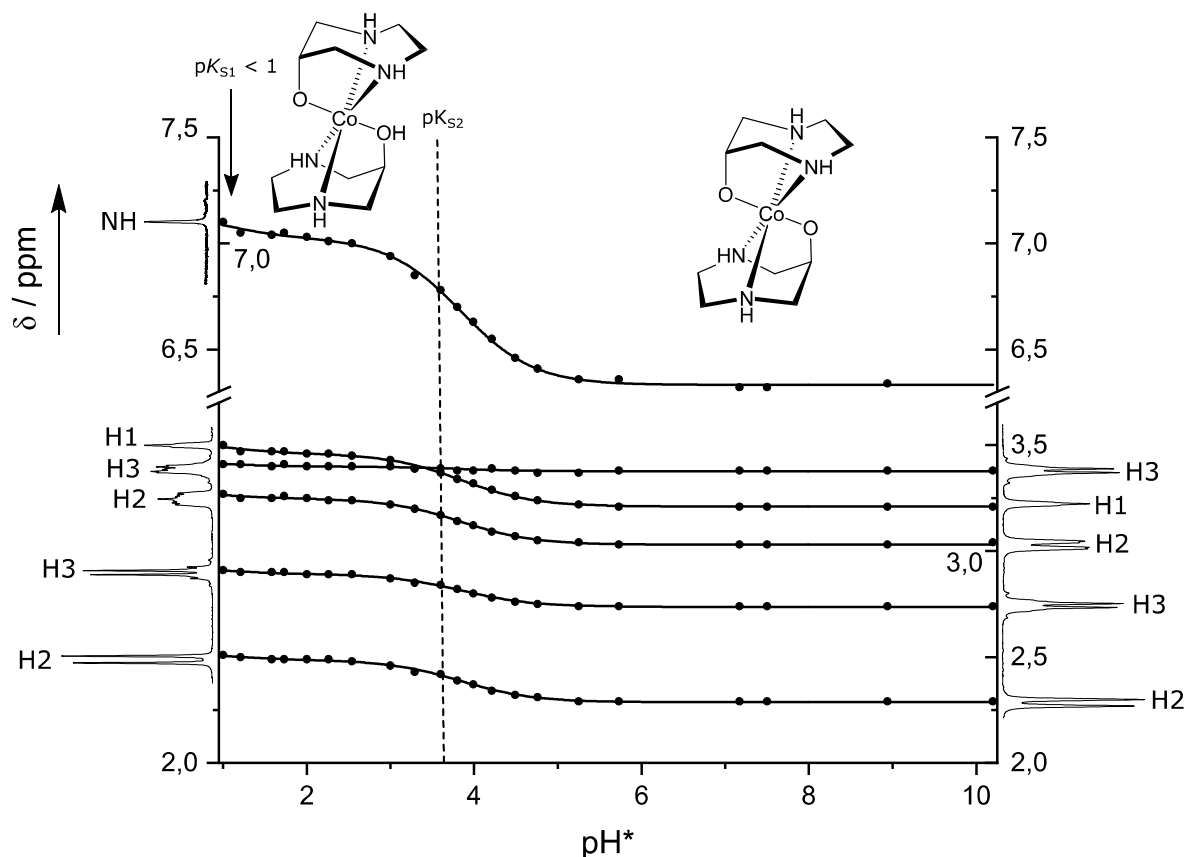


Abbildung 29:  $^1\text{H}$ -NMR-Titration von  $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $21^\circ\text{C}$  und keiner konstanten Ionenstärke. Punkte stellen gemessene Werte und durchgezogene Linien den berechneten Fitverlauf dar. Referenz: Na-TMSP.

Es fällt auf, dass trotz des weiten pH-Bereiches von 1.00-10.20 nur ein einziger vollständiger Sprung in den chemischen Verschiebungen zu beobachten ist und ab einem  $\text{pH}^* = 5.8$  nur noch ein Plateau bis in den stark basischen Bereich hinein existiert. Da allerdings zwei OH-Gruppen an der Koordination im bis-Komplex beteiligt sind, muss die erste Deprotonierung bereits schon stattgefunden haben; was in der NMR-Titration zu sehen ist, ist lediglich die zweite Deprotonierungsstufe des Komplexes von  $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})(\text{dazolH}_{-1})]^{2+}$  zu  $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazolH}_{-1})_2]^{1+}$ . Für den ersten  $\text{pK}_s$ -Wert bedeutet dies, dass dieser deutlich saurer als  $\text{pH}^* = 1$  ist und der dreifach positiv geladene  $\text{Co}^{3+}$  Komplex somit schon als sehr starke Säure angesehen werden muss. Beim Lösen in wässrigem Lösemittel läuft somit die erste Deprotonierung zu praktisch 100 % ab. Einen Hinweis darauf liefert auch der erste Messpunkt im sauren Bereich, da alle chemischen Verschiebungen einen systematischen Trend zu höheren Werten zeigen und somit als Ausläufer der ersten Deprotonierungsstufe angesehen werden können. Die Auswertung mit dem Programm *NMR-Titration*<sup>[36]</sup> ergab  $\text{pK}_{s,1} < 1$  („ $\text{pK}_{s,1} = 0.8(1)$ “) und  $\text{pK}_{s,2} = 3.8(1)$ . Verglichen mit den ersten Deprotonierungsstufen der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$  und



$\text{Cu}^{2+}$  Komplexe sind die Werte für  $\text{Co}^{3+}$  besonders sauer. Zweifelsohne kann  $\text{p}K_{\text{s},1}$  als starke Säure und  $\text{p}K_{\text{s},2}$  als schwache Säure klassifiziert werden, hat doch selbst Essigsäure einen  $\text{p}K_{\text{s}} \sim 4.75$ . Dass es sich bei der Deprotonierung nicht um eine koordinierende OH-Gruppe, sondern um eine koordinierende NH-Gruppe handeln könnte, mag ein gerechtfertigter Einwand sein. Allerdings ist dies höchst unwahrscheinlich, da eine Deprotonierung bei  $\text{Co}^{3+}$  Komplexen mit dazu nicht beobachtet wurde und daraus geschlossen werden darf, dass die Säurefunktion den koordinierenden Alkoholgruppen zugeschrieben werden kann. Zudem kann im  $^1\text{H}$ -NMR das Signal der endocyclischen Amine beobachtet werden und das, obwohl es sich um labile Positionen handelt<sup>12</sup>. Dennoch ist auch bei diesem Signal eine sehr starke Korrelation von chemischer Verschiebung und  $\text{pH}^*$ -Wert zu erkennen. Besonders schön: Bei  $\text{pH}^*$ -Werten basischer als  $\text{p}K_{\text{s},2}$  nimmt dieses Signal, welches als breites Singulett in Erscheinung tritt, kontinuierlich ab, zeigt außerhalb des Puffergebietes von  $\text{p}K_{\text{s},2}$  ( $\text{pH}^* > 5.75$ ) eine konstant gleiche chemische Verschiebung und verschwindet vollends bei  $\text{pH}^* = 10.2$ , sodass es danach aussieht, dass bis dahin ein vollständiger H-D-Austausch an diesen Positionen stattgefunden hat.

Eine Auswertung der NMR-Titration kann ebenfalls nur mit den nicht-labilen Wasserstoffatomen des Kohlenstoffgrundgerüsts erfolgen. Diese führt auch zu genau den gleichen Ergebnissen wie (i) eine Auswertung einschließlich des Signals der NH-Gruppen und (ii) einer alleinigen Auswertung des Signals der NH-Gruppen. Aufgrund dessen wurde nicht auf die Einbeziehung des Signals der koordinierenden Amine verzichtet, da sie sehr gut in das Gesamtbild passt. Ferner kann sowohl eine Auswertung mit der ersten Deprotonierung als auch ohne diese durchgeführt werden. Dies wirkt sich in allen Fällen nicht auf den ermittelten  $\text{p}K_{\text{s},2}$ -Wert aus. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Auswertungen ist in Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13: Einbezug unterschiedlicher NMR-Signale zur Auswertung der NMR-Titration und Ergebnisse

Signalgruppen	Auswertung	$\text{p}K_{\text{s},1}$	$\text{p}K_{\text{s},2}$
Mit NH-Gruppe	A	-	3.8(1)
	B	0.8(1)	3.8(1)
Ohne NH-Gruppe	C	-	3.7(2)
	D	0.9(1)	3.8(1)
NH-Gruppe allein	E	-	3.8(1)
	F	0.8(1)	3.8(1)

<sup>12</sup> Ein entsprechendes Signal für die alkoholischen Protonen ist hingegen über den ganzen  $\text{pH}^*$ -Bereich hinweg nicht zu beobachten.

Bei genauerer Untersuchung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des *trans*-Isomers bei  $\text{pH}^* = 1$  fällt auf, dass nicht nur drei Signale, sondern sechs Signale zu erkennen sind. Entsprechende Spektren bei basischeren  $\text{pH}^*$ -Werten zeigen hingegen ausschließlich drei Signale, so wie es für den *trans*- $\text{ML}_2$  Komplex erwartet wird. Offenbar wird bei stark sauren Bedingungen eine neue Komplexspezies gebildet, die sowohl chemisch als auch strukturell sehr ähnlich zu dem Komplex ist, welcher bei nicht stark sauren  $\text{pH}^*$ -Werten vorliegt. Dies ist v.a. an den sehr kleinen Unterschieden der chemischen Verschiebungen der beiden Spezies im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen (s. Abbildung 30). Im  $^1\text{H}$ -NMR hingegen sind zusätzliche Signale einer zweiten Spezies erst in konzentrierter DCl zu erkennen. Zudem ist die Umwandlung dieser beiden Spezies ineinander in Abhängigkeit des  $\text{pH}^*$ -Wertes reversibel und labil, da sie bereits bei Raumtemperatur stattfindet und auf der NMR-Zeitskala schnell ist.

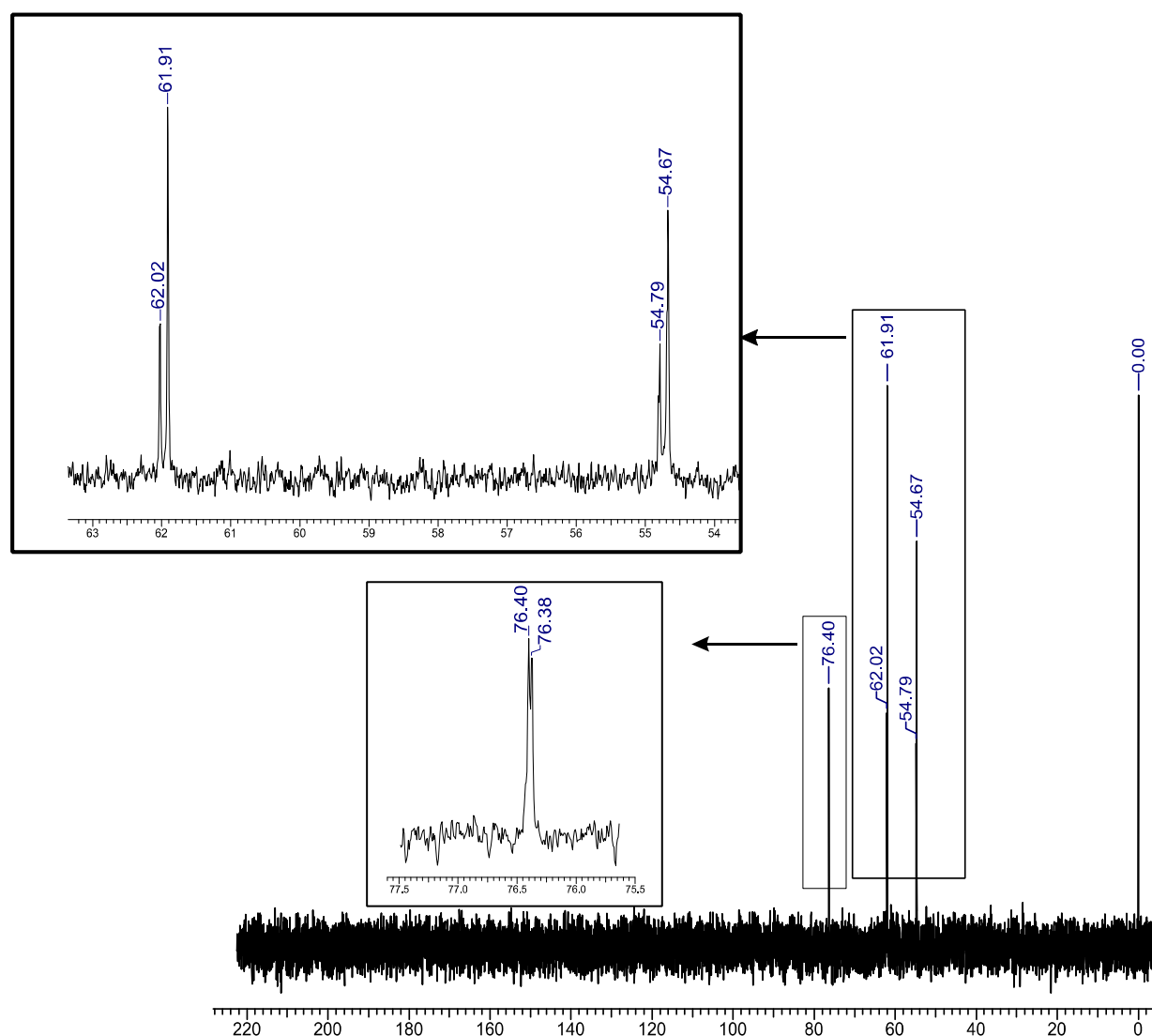


Abbildung 30: Signalaufspaltung im  $^{13}\text{C}$ -NMR von *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  bei  $\text{pH}^* = 1$  in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $21^\circ\text{C}$ . Referenz: Na-TMSP.

Dies deutet auf eine recht kleine und einfache Änderung an der Koordinationsphäre des Metallzentrums hin. Wie bereits im Kapitel über die Stabilitätskonstanten der Metalle  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  hingewiesen, ist der OH-Donor des Liganden dazol äußerst schwach in der Ausbildung der koordinativen Bindung. Unter diesem Aspekt erscheint es daher sinnvoll anzunehmen, dass die - bei hohen Protonen-/Deuteronen-Konzentrationen - entstehende Komplexspezies in enger Verbindung zur relativ schwachen OH-Metall-Bindung steht. Ein berechtigter Strukturvorschlag ist aus diesem Grund sicherlich

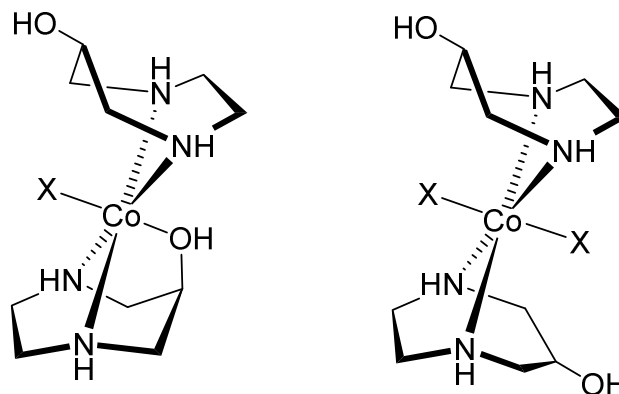


Abbildung 31: Strukturvorschläge ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ ) für den/die bei stark sauren Bedingungen entstehende(n) Cobalt(III)-Komplex(e).

ein bis- $\text{Co}^{3+}$ -Komplex, in dem die koordinative Bindung zu einer oder beiden Alkoholgruppen gebrochen ist/sind und stattdessen eine/beide apicale(n) Position(en) durch zwei labile Liganden  $\text{X}$  besetzt ist/sind. Durch Einsatz von  $\text{HCl}$  zum Ansäuern käme unter anderem Chlorid als möglicher Ligand in Frage oder aber auch  $\text{H}_2\text{O}$ , allein schon aufgrund der schier großen Konzentration. Ob die gebildete(n) Spezies tatsächlich so aussieht/aussehen bleibt allerdings ungeklärt, da es in dieser Arbeit nicht gelungen ist, diese näher zu charakterisieren. Es wurden zwar Kristallisationsversuche bei sauren Bedingungen unternommen, alle hatten aber als Ergebnis den mit dem vollständigen Donorsatz des Liganden dazol koordinierten  $\text{trans}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  Komplex. Dieser kristallisiert aus salzsaurer Lösung ( $\text{pH} = 1$ ) und Anwesenheit von  $\text{NaClO}_4$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$  ( $R_1 = 4.10\%$ ,  $wR_2 = 11.37\%$ ) und tritt als rote, nadelförmige Einkristalle in Erscheinung. Verfeinert wurde die Struktur als nahezu perfekter Inversionszwilling (BASF: 0.48791). Beide koordinierenden Alkoholgruppen der Liganden liegen protoniert vor; diese H-Atome können auf der Differenzfourierkarte lokalisiert werden. Die Lokalisierung dieser Positionen wurde auch durch die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Chloridion bekräftigt. Darüber hinaus kann die Gesamtladung des Komplexes mit +III durch Anwesenheit von drei einfach geladenen Gegenionen bestätigt werden. Hervorzuheben ist hier, dass es sich um zwei unterschiedliche Gegenionen handelt. So besitzt der dreifach positiv geladene Cobalt(III)-Komplex zum Ladungsausgleich zwei Perchlorationen und ein Chloridion. Die Perchlorationen wurden im Zuge der Einkristallsynthese in Form von  $\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zugefügt, um die Kristallisation zu begünstigen - mit Erfolg. Der Ligand komplexiert das Zentralkation mit seinem vollständigen Donorsatz. Aufgrund der nicht-zentro-

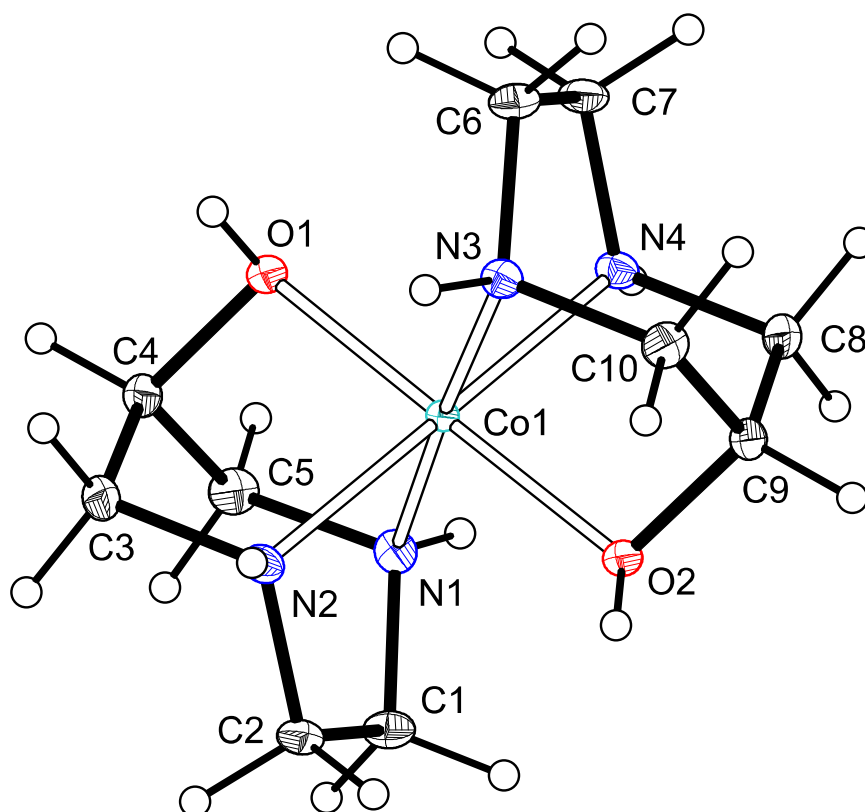


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius dargestellt.

symmetrischen Raumgruppe sind die beiden Liganden, die an  $\text{Co}^{3+}$  koordinieren kristallographisch verschieden. Somit ergeben sich auch unterschiedlich lange Bindungsabstände und von  $180^\circ$  abweichende -winkel der zueinander *trans* befindlichen Donoratome (s. Tabelle 14).

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{trans}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$

Co1 - O1	1.912(2) Å	O1-Co1-N4	92.27(7)°
Co1 - O2	1.904(2) Å	O2-Co1-N1	91.68(7)°
Co1 - N1	1.960(2) Å	O2-Co1-N2	95.45(7)°
Co1 - N2	1.982(2) Å	O2-Co1-N3	86.41(7)°
Co1 - N3	1.981(2) Å	O2-Co1-N4	85.53(7)°
Co1 - N4	1.967(2) Å	N1-Co1-N2	79.06(8)°
O1-Co1-O2	175.87(7)°	N1-Co1-N3	177.20(8)°
O1-Co1-N1	85.20(7)°	N1-Co1-N4	98.91(8)°
O1-Co1-N2	86.63(7)°	N2-Co1-N3	103.14(7)°
O1-Co1-N3	96.61(7)°	N2-Co1-N4	177.76(7)°

Die Fixierung des Kohlenstoffgrundgerüsts des Liganden bei Komplexbildung spiegelt sich wiederum auch bei den Torsionswinkeln der beiden Ethylendiamin-Einheiten wider (N2-C2-C1-N1:  $-4.3^\circ$  und N3-C6-C7-N4:  $-1.1^\circ$ ). Die Puckering-Parameter<sup>13</sup> ergeben sich für die Liganden zu

a)  $q_2 = 0.59 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.70 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 176^\circ$ ;  $\phi_3 = 359^\circ$

b)  $q_2 = 0.59 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.70 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 180^\circ$ ;  $\phi_3 = 360^\circ$

und zeigen ihrerseits eine ideale bzw. nahezu ideale chair-Konformation ( $\phi_2 = 180^\circ$ ;  $\phi_3 = 360^\circ$ ) mit minimalen Abweichungen voneinander an. Wie auch bereits für den Liganden daza beschrieben<sup>[6]</sup>, fallen als Folge dieser Rigidität die Cobalt(III)-Sauerstoff-Bindungen etwas kürzer aus als die entsprechenden koordinierenden Amine. Dieser Effekte muss darum nicht auf eine stärkere Cobalt(III)-Sauerstoff-Bindung zurückgeführt werden. Generell ist festzuhalten, dass

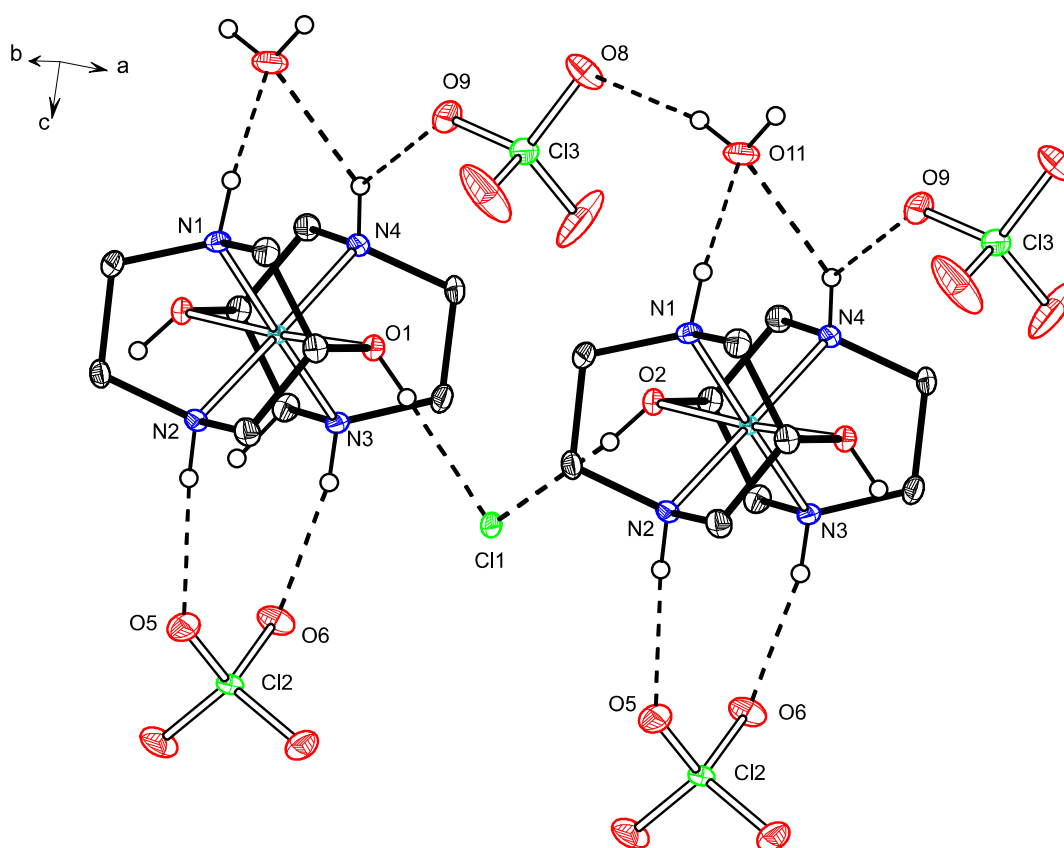


Abbildung 33: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk der Kristallstruktur von *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>] $\cdot$ Cl $\cdot$ (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> $\cdot$ H<sub>2</sub>O. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aliphatische Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt; alle anderen H-Atome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius dargestellt. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Farbcodierung: Co, Türkis; N, Blau; O, Rot; C, Schwarz; Cl, Grün.

<sup>13</sup> Ringparametrisierung a: C4 C5 N1 C1 C2 N2 C3; b: C9 C8 N4 C7 C6 N3 C10.

die Bindungsabstände der Donoratome zu Cobalt(III) kürzer ausfallen als für *trans*-[Co<sup>III</sup>(daza)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>.

Für die in dem Liganden anwesenden Heteroatome werden Wasserstoffbrückenbindungen hin zu einem anwesenden Wassermolekül und den entsprechenden Gegenionen gefunden. Dabei zeigt sich, dass die koordinierenden Sauerstoffatome O1 und O2 jeweils eine Wasserstoffbrücke hin zum einzigen Chloridion ausbilden (O1–H1O⋯Cl1: 2.18(3) Å, 171(3)°; O2–H2O⋯Cl1: 2.16(3) Å, 169(3)°). Das Cl1 dient somit als ein verbrückender Akzeptor zwischen jeweils zwei Co<sup>3+</sup>-Komplexen und die Wasserstoffbrücke kann als infinite Kette beschrieben werden, die sich entlang der *a*-Richtung ausbreitet (s. Abbildung 33). Ähnliches gilt für die Wasserstoffbrückenbindungen, die unter Beteiligung des Perchlorations (Cl3) und des Wassermoleküls zustande kommen und ebenfalls jeweils zwei Komplexeinheiten miteinander verbrücken. Die Stickstoffatome N2 und N3 bilden hingegen das einzige cyclische Wasserstoffbrückenmotiv aus, das lokal auf jeweils nur einen Komplex begrenzt ist und keine verbrückende Funktion zwischen zwei Komplexeinheiten erfüllt.

Tabelle 15: Parameter ausgewählter Wasserstoffbrückenbindungen in *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>](Cl)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)

D–H⋯A	D–H (Å)	H⋯A (Å)	D–A (Å)	D–H⋯A (°)
O11–HaO⋯O3	0.84(3)	2.26(3)	3.052(2)	159(4)
N1–H1N⋯O11	0.86(2)	2.02(3)	2.860(3)	158(4)
O1–H1O⋯Cl1	0.84(3)	2.18(3)	3.014(2)	171(3)
O2–H2O⋯Cl1	0.84(3)	2.16(3)	2.983(2)	169(3)
O11–HbO⋯O8	0.86(3)	2.14(2)	2.980(3)	165(4)
N2–H2N⋯O5	0.88(2)	2.07(2)	2.901(3)	158(3)
N3–H3N⋯O6	0.88(2)	2.07(2)	2.878(3)	154(3)
N4–H4N⋯O9	0.88(2)	2.56(4)	3.198(2)	131(3)
N4–H4N⋯O11	0.88(2)	2.25(3)	3.006(3)	145(3)

Durch die vorangegangene Charakterisierung des *trans*-Komplexes ist es nachfolgend einfacher die zweite, von der Sephadex-Säule isolierte, Fraktion zu beschreiben, da sie sowohl den *trans*- als auch *cis*-Komplex enthält. Aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie des *cis*-Komplexes enthält das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich mehr Signale. Die eingangs erwähnten elf Signale im <sup>13</sup>C-NMR bei pH\* < 2 setzten sich aus fünf Signalen für die *cis*-Form und sechs (3+3) Signalen für die *trans*-Form zusammen. Dies kann ebenfalls mit Hilfe korrelierter Spektren eindeutig verifiziert werden.

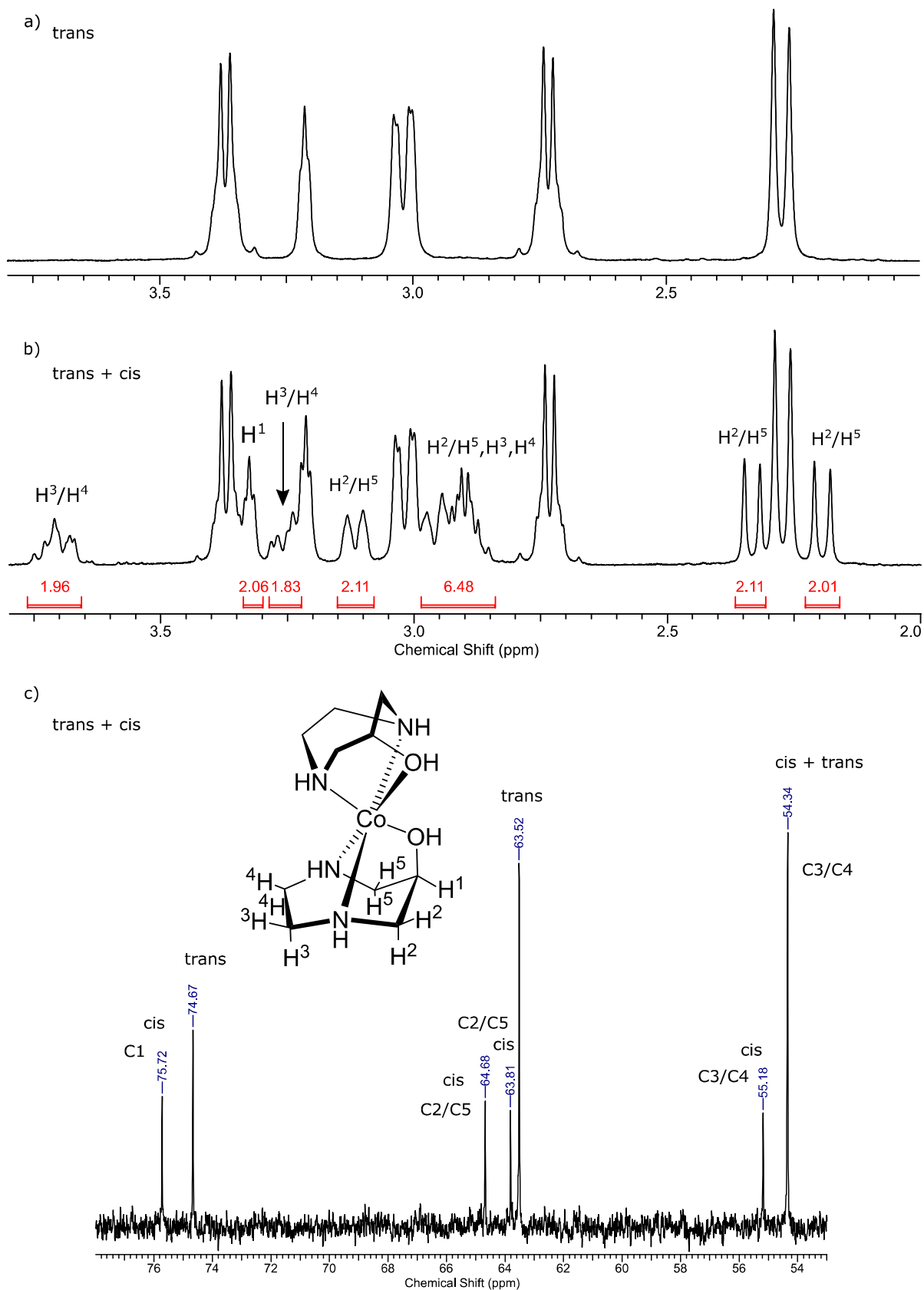


Abbildung 34: a)  $^1\text{H}$ -NMR von  $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$ ,  $\text{pH}^* = 10$  und  $21^\circ\text{C}$ . b) + c)  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR von einem Gemisch aus  $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  und  $\text{cis-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  mit Zuordnung der Signale des *cis*-Isomers bei  $\text{pH}^* = 10$  und  $21^\circ\text{C}$ .

Da der Ligand durch die Koordination an  $\text{Co}^{3+}$  in einer chair-Konformation fixiert wird, ergeben sich neun Signale, wobei jedes axial und äquatorial ständige Wasserstoffatom ein eigenes Signal darstellt. Die Zuordnung der einzelnen Signalgruppen gestaltet sich durchaus schwierig, da viele Signale in einem sehr ähnlichen oder sogar identischen Bereich der chemischen Verschiebung auftauchen. Mittels HH- und CH-korrelierter Spektren ist es zumindest möglich das Signal für  $\text{H}^1$  eindeutig im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR zuordnen zu können. Für alle anderen kann nur eine grobe Zuordnung getroffen werden (s. Abbildung 34).

Wie bereits zu Beginn erwähnt, zeigt sich, dass eine Isomerisierung der *cis*- in die *trans*-Form stattfindet, was wohl eine Umwandlung zugunsten des thermodynamisch stabileren Isomers darstellt. Die Tatsache, dass sich zwei Banden auf der chiralen Sephadex-Säule trennen lassen, führte zu dem Schluss, dass die Isomerisierung nach der Trennoperation einsetzte und nicht schon auf der Säule in Erscheinung trat. Wäre letzteres der Fall sollte dies durch ein „Schmieren“ auf der Säule allein schon optisch zu erkennen sein. Wie sich herausstellte, ist die Isomerisierung abhängig von pH-Wert und Temperatur. Dabei spielt es keine Rolle, ob ein stark saurer oder ein stark basischer pH-Wert eingestellt wird - die Umwandlung zum *trans*-Isomer findet immer statt! Lediglich für die Kinetik macht dies einen Unterschied. So wird beobachtet, dass bei basischen pH-Werten eine Isomerisierung bereits bei Raumtemperatur abläuft. Isomerisierung bei sauren pH-Werten hingegen wurden erst ab ca.  $40^\circ\text{C}$  in signifikanter Menge beobachtet. Für den Zugang zu dem reinen *cis*-Isomer setzt dies naturgemäß eine praktische Hürde. Die Aufarbeitung der isolierten Isomere erfolgte in jedem Fall über einen Kationenaustauscher, was dazu dient den entsprechenden Cobalt(III)-Komplex von dem als Eluent eingesetztem Trinatriumcitrat zu trennen. Der Komplex kann aufgrund seiner Ladung erst mit 3 M HCl vom KAT gespült werden. Die Gewinnung des Komplexes aus der Lösung erfolgt stets durch Einengen der salzsauren Lösung am Rotationsverdampfer bei  $40^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von mehreren Stunden. An dieser Stelle setzt bereits die Isomerisierung ein und macht die Trennung beider Isomere somit hinfällig. Versuche, die 3 M HCl Fraktion durch Gefriertrocknung einzukonzentrieren, brachten keinen Erfolg; die Lösung konnte so schlicht nicht eingeeengt werden. Wahrscheinlich ist die Konzentration der HCl zu groß für diese physikalische Operation. Auf der anderen Seite liefern diese Erkenntnisse natürlich einen einfachen Zugang zu dem *trans*-Komplex und zwar ohne die Trennoperation über die chirale Sephadex-Säule anwenden zu müssen. An die oxidative Synthese der bis-Cobalt(III)-Komplexe wird einfach eine Nachfolgereaktion geschaltet. Diese kann im gleichen Reaktionsgefäß stattfinden und erfordert nur die Einstellung eines basischen pH-Wertes und Kochen unter Rückfluss für zwei Tage. Es resultiert der *trans*-



Komplex, der wiederum einfach über einen Kationentauscher aufgereinigt werden kann. Eine Isomerisierung des *trans*- zum *cis*-Komplexes wurde diesbezüglich nicht beobachtet.

Für basische Bedingungen ( $\text{pH} > 10$ ) gelang es, die Isomerisierung eines 1:1 Gemisches beider Isomere mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu verfolgen und quantitativ zu erfassen. Dazu wurden einfach zwei spezifische und unterscheidbare Signale in ihren Integrationen relativ zueinander gesetzt und ihre zeitliche Entwicklung dokumentiert. Zur Gewährleistung eines konstanten  $\text{pH}^*$ -Wertes, wurde in 0.1 mM KOD bei  $\text{pH}^* = 10$  gemessen und nach jeder Messung der  $\text{pH}^*$ -Wert der Probe mittels einer Elektrode kontrolliert.

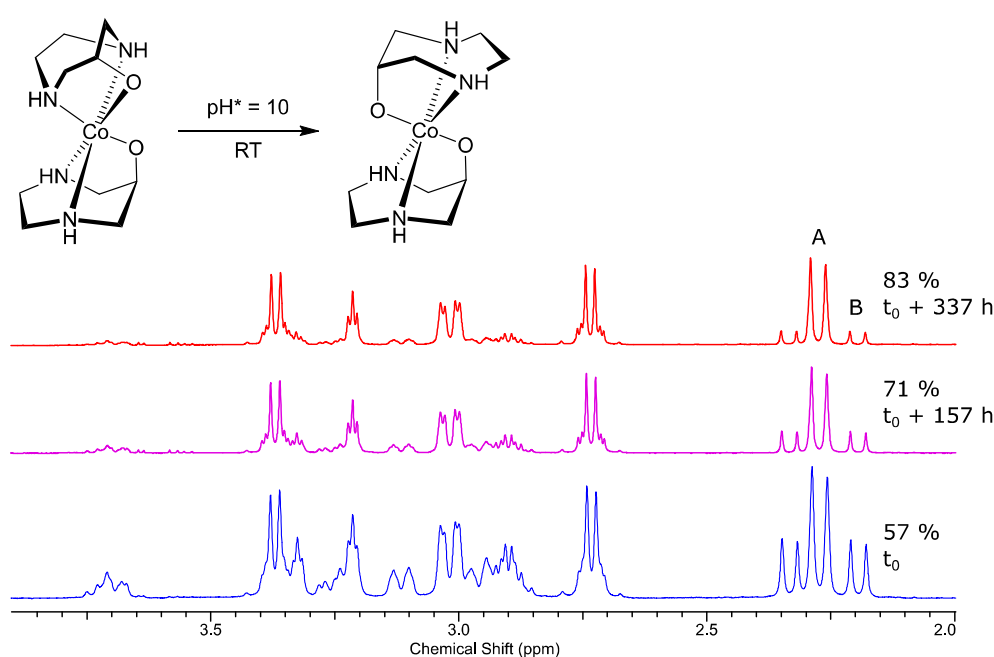


Abbildung 35: Zeitliche Veränderung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums eines *cis*-/*trans*-Komplexgemisches im Laufe der Zeit bei Raumtemperatur. Alle dargestellten Spektren entstammen aus der gleichen NMR-Probe. Signal A stammt vom *trans*-Komplex, Signal B vom *cis*-Komplex. Beide wurden zur Berechnung der prozentualen Anteile der beiden Isomere verwendet. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Anteil des sich im zeitlichen Verlauf bildenden *trans*-Komplexes.

Aus Abbildung 35 ist eindeutig die Bildung des *trans*-Komplexes auf Kosten des *cis*-Komplexes im Laufe der Zeit zu erkennen. Aufgrund der zuvor beschriebenen experimentellen Rahmenbedingungen zur Isolierung beider Isomere, konnte niemals eine Probe mit exklusiv vorliegendem *cis*-Isomer erhalten werden. Durch Messen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über einen Zeitraum von insgesamt zwei Wochen konnte ein Datensatz erhalten werden, mit Hilfe dessen die Reaktionsordnung der Isomerisierung bestimmt werden konnte. Dabei wurden die Rahmenbedingungen so gewählt, dass bei einer konstanten Temperatur und bei einem konstanten  $\text{pH}^* = 10$  gemessen wurde. Dies gewährleistet gleichbleibende Parameter über den gesamten

Zeitraum der Messung und verhindert somit eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse. Zur Bestimmung der prozentualen Verhältnisse beider Komplexe wurde so vorgegangen, dass immer die integrierten Flächen jeweils eines spezifischen Signals der beiden diastereomeren Formen ins Verhältnis zueinander gesetzt wurden. Aus praktischen Gründen wurden hierzu beliebig die Signale A und B (s. Abbildung 35) verwendet. Eine Auftragung der prozentualen Anteile von *trans*- und *cis*-Komplex gegen die Zeit kann mit zwei Regressionsgeraden der jeweils inversen Steigung beschrieben werden.

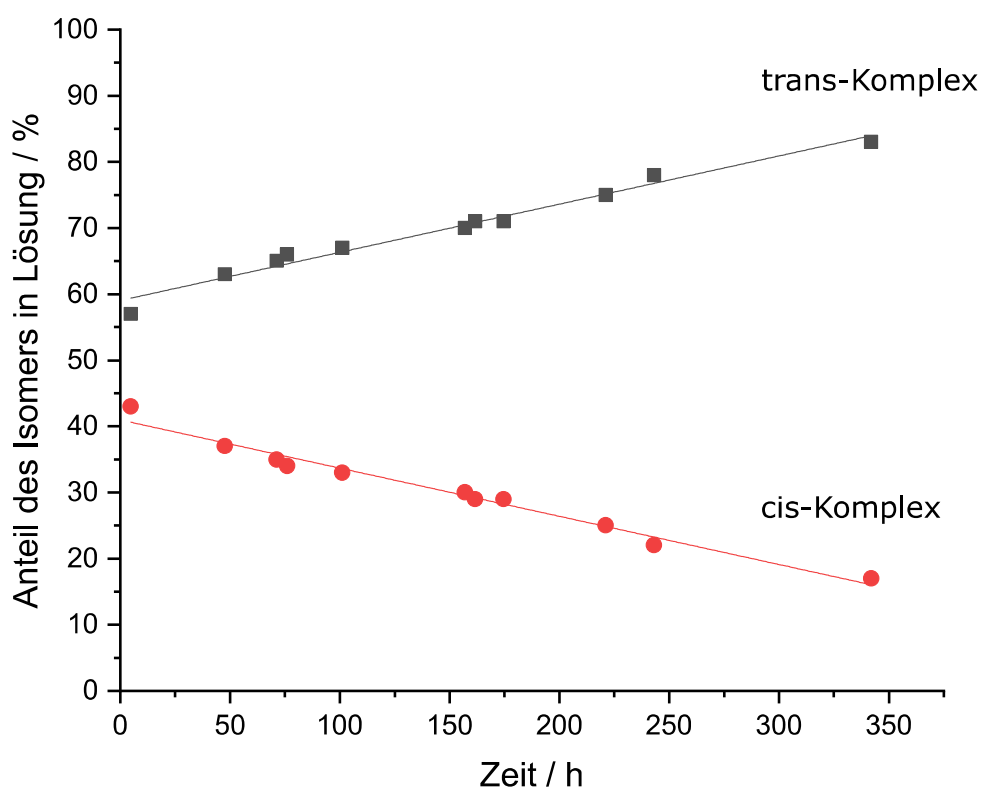


Abbildung 36: Auftragung der prozentualen Anteile von *trans*- und *cis*-Komplex gegen die Zeit. Punkte entsprechen den Messwerten. Die entsprechenden Regressionsgeraden ( $R^2 = 0.977$ ) sind als solche eingezeichnet.

Nur Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Edukts ist, zeigen bei Integration des Geschwindigkeitsgesetzes einen linearen Verlauf, sodass die Isomerisierung als Reaktion nullter Ordnung klassifiziert werden kann<sup>14</sup>.

Isomerisierungen bei stark sauren pH\*-Werten sind ebenfalls zu beobachten; allerdings zeigt sich erst bei erhöhten Temperaturen ( $> 40^\circ\text{C}$ ) ein signifikanter Ablauf der Reaktion. Über den

<sup>14</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  ( $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ ) konnte nicht bestimmt werden, da es versäumt wurde die Einwaage an eingesetztem Komplex zu bestimmen.

Mechanismus der Reaktion kann an dieser Stelle nur gemutmaßt werden. Da bei den verwandten bis-Cobalt(III)  $\text{ML}_2$ -Komplexen des daza und aaz keine Isomerisierungen beobachtet wurden, ist es naheliegend, dass die exocyclische OH-Gruppe bei der Reaktion involviert ist und die Reaktion erst ermöglicht. Ferner ist aus der Reaktion zu schließen, dass es sich bei dem *trans*-Isomer um den thermodynamisch stabileren Komplex handelt.

Die für den *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$ -Komplex gemachten Beobachtungen in NMR-Experimenten spiegeln sich nur teilweise in den UV-Vis Absorptionsspektren wider. Hierzu zählt insbesondere die in der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration gefundene zweite Deprotonierungskonstante  $\text{p}K_{\text{s},2} = 3.8(1)$ . Die UV-Vis-Spektren zeigen hierbei prinzipiell zwei Teilchen an.

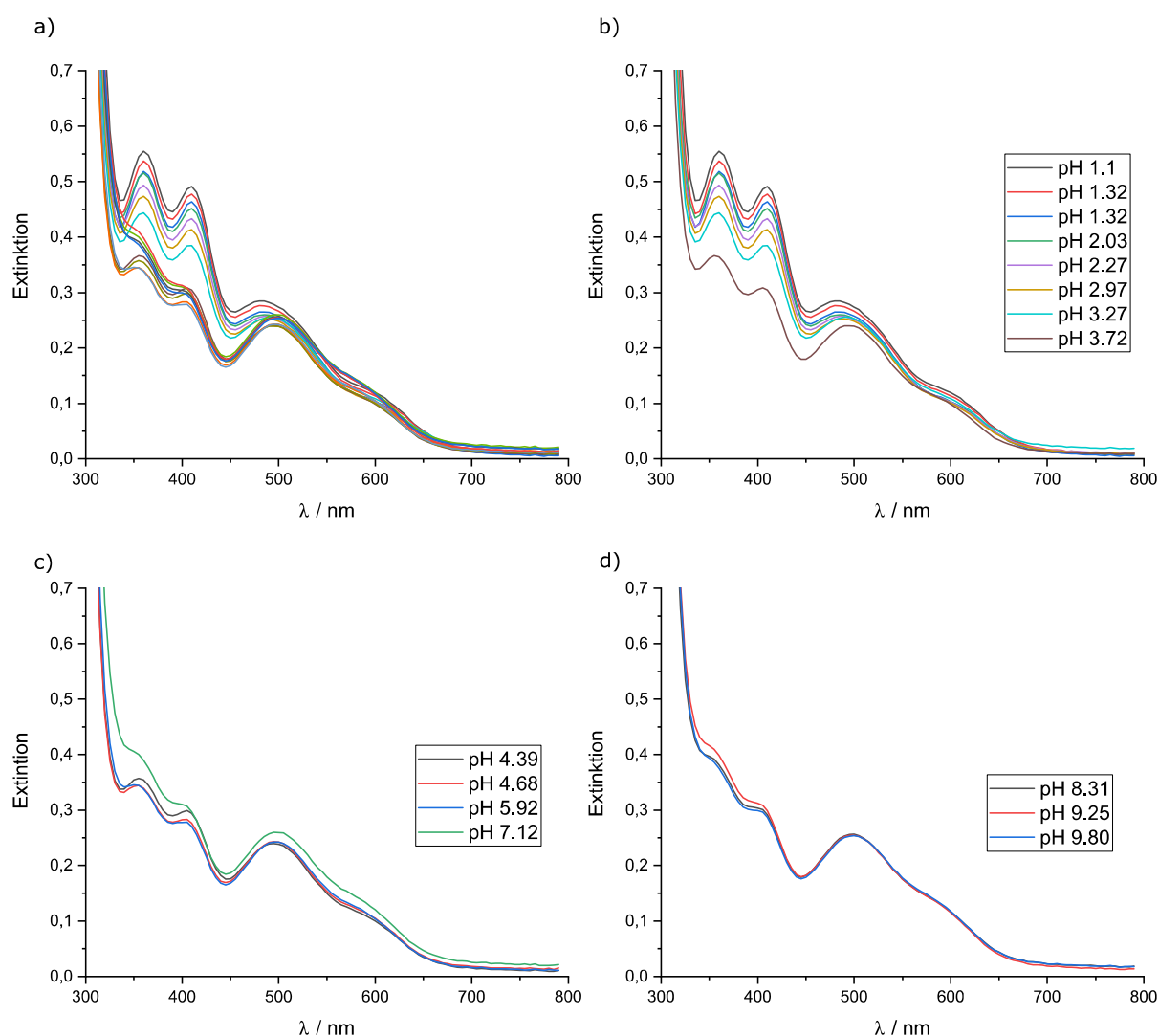


Abbildung 37: UV-Vis Spektren von *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dazol})_2]^{3+}$  bei verschiedenen pH-Werten. a) Zusammengefasste Spektren bei allen gemessenen pH-Werten. b) Spektren bei sauren Bedingungen. c) Spektren bei schwach sauren und neutralen Bedingungen. d) Spektren im basischen pH-Bereich.

In einem pH-Bereich zwischen 1.1 bis 3.27 (s. Abbildung 37 b) ist zu erkennen, dass sich lediglich die Intensitäten der Extinktionsmaxima hin zu höheren Werten verschieben, je saurer der pH wird (Maxima bei  $\lambda$  / nm: 360, 410, 485, sh 600). Ab einem schwach sauren Bereich bis in den stark basischen Bereich gibt es eine Verschiebung der Extinktionsmaxima, die mit steigendem pH in der Extinktion zunimmt (Maxima bei  $\lambda$  / nm: 355, 405, 495, sh 595). Bei kleineren Wellenlängen als 300 nm werden nur noch sehr intensive Extinktionen aufgezeichnet, welche entsprechenden CT-Übergängen im Komplex zugeschrieben werden können. Verwunderlich in diesem Zusammenhang ist jedoch der Umstand, dass kein isosbestischer Punkt für die unterschiedlich deprotonierten Teilchen zu beobachten ist. Wieso dem so ist, konnte nicht geklärt werden. Die Beobachtung von insgesamt vier d-d-Übergängen im Vis- und nahen UV-Bereich hängt mit der Punktgruppe des Ligandenfeldes des Komplexes zusammen. Hierbei kann der Beitrag des Ligandengrundgerüsts zur Beschreibung der Symmetrie des Ligandenfeldes in einer ersten Näherung als vernachlässigbar klein eingestuft werden. Hingegen werden die N- und O-Donoratome als relevant verschieden angesehen, sodass sich somit für das Ligandenfeld die Punktgruppe  $D_{4h}$  ergibt. Dies kann ausgehend von der Punktgruppe  $O_h$  im Sinne einer Symmetrierniedrigung verstanden werden. Durch die low-spin Konfiguration des  $d^6$ -Kations im  $D_{4h}$  symmetrischen Ligandenfeld (diamagnetisch) spaltet somit jeder d-d-Übergang, der im oktaedrischen Ligandenfeld zu beobachten wäre, in jeweils zwei Übergänge auf<sup>[37]</sup>. Somit sind im UV-Vis-Spektrum des  $trans$ -[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexes insgesamt vier d-d-Übergänge (statt zwei) zu sehen<sup>[38]</sup>.

Die cyclovoltammetrische Analyse des  $trans$ -ML<sub>2</sub> Komplexes zeigt einige Besonderheiten. Zur Untersuchung wurde der zuvor isolierte  $trans$ -[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> Komplex eingesetzt. Der pH-Bereich für die Untersuchung der Redox Eigenschaften ist dabei von zentraler Bedeutung. Aufgrund der sehr schwach-sauren  $pK_s$ -Werte des Liganden dazol ( $pK_{s,1} = 6.01(1)$ ;  $pK_{s,2} = 9.05(1)$ ; I = 0.1 M KCl; 25°C) werden Komplexe des bis-ML<sub>2</sub> Typs erst in basischen pH-Bereichen ausgebildet. Dies ist natürlich genau dann von Relevanz, wenn der eingesetzte Co<sup>3+</sup> Komplex reduziert wird. Werden für die CV-Experimente pH-Werte in einem Bereich zwischen 4 bis 7 gewählt, so ergeben sich Cyclovoltammogramme, die eine sehr große Peakseparation ( $\Delta E > 300$  mV) aufweisen. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass der ML<sub>2</sub> Komplex bei Reduktion in diesem pH-Bereich dissoziiert und somit kein Redoxpaar zwischen den ML<sub>2</sub> Typen Co<sup>3+/2+</sup> gemessen werden kann. Dieses Problem wird durch die Einstellung der Messlösung auf pH = 10-12 umgangen. In diesem pH-Bereich bleibt der bis-ML<sub>2</sub> Co<sup>2+</sup> Komplex in Lösung an der Elektrode bestehen, sodass das Redoxverhalten des bis-Typs gemessen werden kann. Als

Arbeitselektrode kam hierbei ausschließlich eine Quecksilbertropfelektrode zum Einsatz, da sich zeigte, dass das Halbstufenpotential in einem weit negativen Bereich lokalisiert ist.

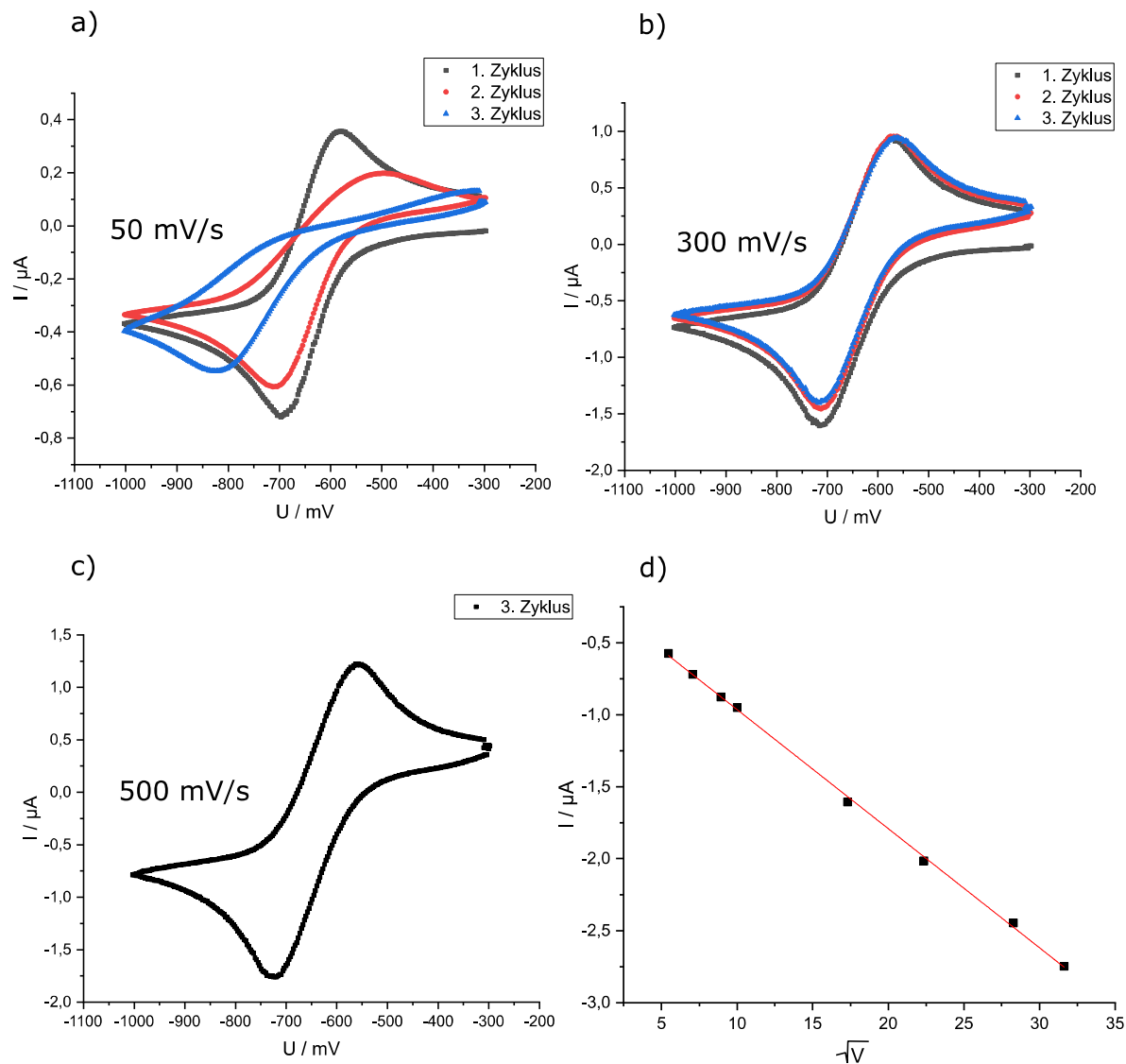


Abbildung 38: CV-Diagramme von  $trans-[Co^{III/II}(dazol)_2]^{3+}$  bei pH = 10 gemessen gegen Ag/AgCl; a)  $v = 50 \text{ mV/s}$ ; b)  $300 \text{ mV/s}$ ; c)  $500 \text{ mV/s}$ ; d) Lineare Abhängigkeit des Reduktionsstroms  $I_{pc}$  gegen  $\sqrt{v}$  mit  $R^2 = 0,9993$ . Es wurden jeweils die Messwerte des ersten Zyklus verwendet.

In Abbildung 38 sind einige ausgewählte CV-Diagramme bei pH = 10 dargestellt. Im Allgemeinen handelt es sich um ein quasi-reversibles System, wie aus der Auftragung des kathodischen Peakstroms gegen die Wurzel der scan-Geschwindigkeiten hervorgeht. Allerdings zeigt sich bei scan-Geschwindigkeiten von 30, 50, 80 und 100 mV/s, dass sich das Redoxpaar mit

zunehmenden scan-Zyklen in ein irreversibles System umwandelt. Diese Situation ist exemplarisch für eine scan-Geschwindigkeit von 50 mV/s gezeigt (s. Abbildung 38 a). Der erste Zyklus beginnt bei -300 mV, sodass zuerst bei ca. -700 mV reduziert und im Anschluss oxidiert wird und es sich eindeutig um einen quasi-reversiblen Prozess handelt. Im zweiten Zyklus hingegen zeigt sich, dass der Oxidationspeak deutlich geringer ausfällt und letztlich im dritten Zyklus gänzlich fehlt. Für eine scan-Geschwindigkeit von 30 mV/s ist bereits im zweiten Zyklus ein irreversibles Redoxsystem zu erkennen. Für Geschwindigkeiten von 80 und 100 mV/s sind die Ergebnisse ähnlich, fallen aber nicht so drastisch aus. Ab Messungen mit 300 mV/s zeigt sich, dass alle drei Zyklen ein quasi-reversibles System darstellen.

Die Ursache für dieses Verhalten ist in der Deprotonierungsstufe des  $\text{Co}^{3+/2+}$  Komplexes in Lösung zu suchen. Wie bereits bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration gezeigt, liegt der *trans*- $\text{ML}_2 \text{Co}^{3+}$  Komplex bei  $\text{pH} > 3.8$  zweifach deprotoniert vor, sodass eine Gesamtladung von +I für den Komplex resultiert. (Die beiden koordinierenden OH-Gruppen liegen als Alkoholate vor.) Erfolgt eine Reduktion dieses Komplexes, so entsteht ein Cobalt(II)-Komplex mit neutraler Gesamtladung. Dieser beginnt langsam aus der Lösung auszufallen. Die Geschwindigkeit, mit der sich der neutral geladene Komplex aus der Lösung abscheidet, fällt offensichtlich in scan-Bereiche von  $\leq 100 \text{ mV/s}$ . Je kleiner die scan-Geschwindigkeit, desto mehr Zeit erhält der neutral geladene Komplex zum Austritt aus Lösung als Feststoff. Die Entfernung des Komplexes aus der Messlösung, die in Kontakt mit der Elektrodenoberfläche steht, macht sich entsprechend in der Abnahme der Oxidationspeaks mit zunehmender Anzahl an abgefahrenen Zyklen bemerkbar, sodass sich bei relativ langsamen scan-Geschwindigkeiten ein irreversibler Prozess ausbildet. Wird hingegen eine Vorschubgeschwindigkeit von 300 mV/s oder gar größer gewählt, so fällt der neutral geladene Cobalt(II)-Komplex im Vergleich zur Vorschubgeschwindigkeit entweder zu langsam aus oder aber die Menge an bereits ausgefallenem Komplex ist so gering, dass sie bei den CV-Diagrammen nicht ins Auge sticht.

Eine sehr ähnliche Situation wurde auch bei CV-Messungen des gelösten Komplexes *cis*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{daci})_2]\text{Cl}_3$  (*daci* = 1,3-Diamino-1,2,3-tridesoxy-*cis*-inosit) von Altenhofer beobachtet<sup>[39]</sup>, aber nicht in Verbindung mit einer möglichen Deprotonierung der koordinierten OH-Gruppen gebracht. Dort zeigte sich allerdings auch bei scan-Geschwindigkeiten von 1 V/s kein quasi-reversibles Verhalten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich der Cobalt(II)-*daci*-Komplex deutlich schneller aus der Lösung abscheidet, als dies für den Liganden *dazol* der Fall ist.

Für das Cobalt(II/III) dazol System kann folglich konstatiert werden, dass es sich bei allen scan-Geschwindigkeiten im ersten Zyklus um einen quasi-reversiblen und diffusionskontrollierten Redoxprozess handelt. Im Vergleich mit den beiden Liganden daza und aaz, besitzt der *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazolH<sub>1</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup> Komplex das mit Abstand negativste Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  (s. Tabelle 16). Daraus kann geschlossen werden, dass der Ligand dazol Cobalt in seiner Oxidationsstufe +III sehr stark stabilisiert und folglich die Donoratome N,O als reine  $\sigma$ -Donoren klassifiziert werden können.

Tabelle 16: Elektrochemische Daten aus cyclovoltammetrischen Messungen in wässriger Lösung.  $R^2$  für den linearen Fit der Auftragung  $I_{pc}$  gegen  $\sqrt{v}$  zur Belegung der diffusionskontrollierten Reaktion

[ML <sub>2</sub> ] <sup>m/n+</sup>	$E_{1/2}$ / mV	$E_{1/2}$ vs. NHE / mV	$\Delta E$ / mV	$R^2$
[Co(dazolH <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup>	-651	-449 <sup>[a]</sup>	140	0.9993
[Co(daza) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-	-210 <sup>[b]</sup>	74	0.9998
[Co(aaz) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+</sup>	-	-240 <sup>[c]</sup>	-	-

[a]: Daten aus Messung des ersten Zyklus bei 50 mV/s, pH = 10 und 25°C. [b] Literatur<sup>[6]</sup>. [c] Literatur<sup>[5]</sup>.

Um den Einfluss des Deprotonierungsgrades des Komplexes auf das Halbstufenpotential zu untersuchen, wurden ebenfalls CV-Experimente bei verschiedenen sauren pH-Werten durchgeführt, welche allerdings keine sinnvolle Aufzeichnung von CV-Daten ermöglichten. Dies ist dem bereits angesprochenen Umstand geschuldet, dass dazol-Komplexe mit Co<sup>2+</sup> erst bei basischen Bedingungen gebildet werden und in diesem pH-Bereich nicht einer signifikanten Dissoziation unterliegen. Die Tatsache, dass bei basischen Bedingungen (pH  $\geq$  10) bei Reduktion ein neutral geladener Komplex aus Lösung ausfällt, unterstreicht zudem die vollständige Deprotonierung der koordinierenden OH-Gruppen. Dabei darf davon ausgegangen werden, dass dies nicht nur für Co<sup>2+</sup>, sondern in gleichem Maße auch für Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup>-Komplexe mit dazol gilt. Dieser Befund untermauert zudem die Befunde aus der NMR-Titration des *trans*-Cobalt(III)-Komplexes, wonach der erste  $pK_s$ -Wert  $< 1$  ist und  $pK_{s,2}$  einen Wert von 3.8 besitzt.

## 2. Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II und +IV

### 2.1 Einleitung

#### 2.1.1 Übersicht

Seit der zufälligen Entdeckung von Barnett Rosenberg, dass *cis*-Platin zellhemmende Eigenschaften besitzt, sind bereits etwas mehr als 50 Jahre vergangen<sup>[40,41]</sup>. Seitdem wurde die Koordinationschemie von Platin, besonders in der Oxidationsstufe +II intensiv untersucht und gewisse Struktur-Wirk-Beziehung für zytostatische Eigenschaften hergeleitet. Die Annahme, dass besonders Platinkomplexe dieser Oxidationsstufe zellhemmend sind, befeuerte entsprechend die Suche nach neuen wirksamen Verbindungen. Seit geraumer Zeit konzentriert sich die Wissenschaftsgemeinde ebenso auf Platinkomplexe in der Oxidationsstufe +IV, da offenbar auch diese Komplexe eine zytostatische Wirkung im Organismus entfalten<sup>[42–46]</sup>. Zurückgeführt wird dies auf eine in-situ Reduktion der entsprechenden Verbindungen im Organismus zum eigentlich wirksamen Platin(II)-Komplex. Dabei werden als potentielle Reduktionsmittel im Körper v.a. Glutathion sowie Vitamin C diskutiert<sup>[47]</sup>. Das Reduktionsvermögen von Vitamin C an einem ausgewählten Platin(IV)-Komplex in wässriger Lösung in-vitro wurde bereits in meiner vorangegangenen Arbeit im Jahr 2014 demonstriert<sup>[13]</sup>. Eine hervorragende Übersicht über Eigenschaften und das Design von Platinkomplexen mit dem Ziel zur Synthese von potentiellen Krebsmedikamenten von J. Wilson und S. Lippard aus dem Jahr 2014<sup>[48]</sup> sei an dieser Stelle wärmstens empfohlen.

Neben der Untersuchung von potentiellen Krebsmedikamenten auf Basis von Platinkomplexen in den Oxidationsstufen +II und +IV sind in der Literatur ebenfalls Beispiele zu finden, die sich dem Bereich der Grundlagenforschung zuordnen lassen. Hierzu zählt beispielsweise die Darstellung von besagten Komplexen mit reinen Am(m)inliganden, wie Ammoniak, Ethylendiamin oder Abkömmlingen<sup>[49–52]</sup>. Auffallend ist hierbei allerdings der Umstand, dass Liganden aus der Klasse der (potentiell) facial koordinierenden Liganden deutlich weniger Erwähnung finden, als dies zunächst vermutet werden könnte<sup>[53,54]</sup>. Ein prominenter Vertreter dieser Klasse ist gewiss das Triazacyclononan, auch bekannt als tacn oder [9]aneN<sub>3</sub>, welches erstmals 1972 von Koyama et al.<sup>[55]</sup> synthetisiert und auf seine koordinationschemische Eigenschaften untersucht worden ist. Wie sich zeigte, bildet dieser Ligand mit Übergangsmetallen äußerst stabile Komplexe und so wurde eine Vielzahl an strukturell ähnlichen Liganden synthetisiert und untersucht. Dabei handelt es sich sowohl um Änderungen am Grundkörper des Liganden im Sinne



einer Erhöhung der Zähnigkeit, wie beispielsweise durch die Synthese von Pyridylmethylderivaten als auch um Änderungen des Donorsatzes.

Wieghardt et al. beschrieben bereits im Jahr 1983<sup>[54]</sup> die Synthese von einer Reihe von  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$  Komplexen mit dem Liganden tacn. Dabei konnte ebenfalls die Kristallstruktur eines zweifach koordinierten  $\text{Pt}^{2+}$  Kations in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie dargelegt werden. Die präsentierten Daten stützen sich dabei vorrangig auf CHN-Analysen und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Wie dem auch sei, diese Veröffentlichung ist streng genommen die erste, welche die Komplexbildung eines cyclischen, exklusiv facial koordinierenden Triaminliganden mit Platin in den Oxidationsstufen +II und +IV beschreibt und erste Daten diesbezüglich liefert. In diesem Zusammenhang sollte allerdings die Beschreibung von heteroleptischen Platinkomplexen mit den Liganden tach (= *cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan) und bipy (=2,2'-Bipyridin) durch Sarneski et al.<sup>[56]</sup> nicht unerwähnt bleiben. Trotz des Aufkommens neuer cyclischer, facial koordinierender Triaminliganden in den darauffolgenden Jahren, findet sich in der Literatur kein einziges weiteres Beispiel für homoleptische Platinkomplexe mit diesem Typus Ligand. Erst 1998 veröffentlichten Davies und Hambley eine sehr interessante dimere Platin(IV)-tacn Struktur<sup>[53]</sup>. In dieser sind zwei facial koordinierte  $\text{Pt}^{4+}$  tacn Komplexe durch zwei Peroxoliganden zentrosymmetrisch miteinander verbunden; die freie Koordinationsstelle ist durch Chlorid besetzt. Zum einen war dies der erste kristallographische Nachweis der tridentaten Koordination von tacn an Platin(IV) und zum zweiten zeigten die Autoren ein Zwischenprodukt aus dem Oxidationsprozess von Platin(II) zu Platin(IV) bei gleichzeitiger Koordination des Liganden tacn. Sehr viel später erst, nämlich im Jahr 2015, beschrieben Wada et al.<sup>[57]</sup> die erste Kristallstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  im Zusammenhang mit der Herstellung des entsprechenden heteroleptischen Komplexes mit bipy; wenn man so will, handelt es sich hierbei um ein direktes Pendant zu dem von Sarneski et al. beschriebenen tach Komplex.

Im Zuge der Beschreibung von Platinkomplexen mit den Liganden tach und tacn, erwähnen die Autoren ebenfalls die Beobachtung, dass entsprechende Platin(II)-Komplexe relativ leicht zu den entsprechenden Platin(IV)-Analoga oxidiert werden. Als Oxidationsmittel wird in beiden Fällen Luftsauerstoff genannt. Tatsächlich sind bei vielen anderen Platinkomplexen Oxidationsreaktionen bekannt und werden gezielt in der Synthese von Platin(IV)-Komplexen ausgehend von Platin(II)-Komplexen eingesetzt. Genannt sei hier der Einsatz von Sauerstoff, Chlorgas oder beispielsweise Wasserstoffperoxid. Besonders interessant in diesem Zusammenhang

ist die Tatsache, dass sich verstreute Hinweise auf Disproportionierungsreaktionen von Platin(II)-Komplexen in der Literatur finden. Nach bestem Wissen und Gewissen lassen sich diesbezüglich vier(!) Literaturstellen ausfindig machen, die dieses Thema am Rande erwähnen. Die älteste Publikation stammt aus 1984, die jüngste aus 2010. So ist folgendes zu lesen:

- 1) Appleton et al. (1984)<sup>[58]</sup>: “Concentrated solutions [of  $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ ] **disproportionated** to Pt and  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ .“
- 2) Wu et al. (1990)<sup>[59]</sup>: “Although NMR spectra were taken after flushing argon through the reaction solution to remove oxygen, a very low but significant signal at +3396 ppm (*Anm.*:  $^{195}\text{Pt}$ -NMR) was found in the 10-day-old solution. This peak has been assigned to  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ , which Appleton et al. observed from the disproportionation of  $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ , when  $[\text{Pt}(\text{II})]$  (*sic!*) was greater than 0.05 M (eq 12). We also observed the formation of black metallic precipitates in solutions of  $[\text{Pt}(\text{II})] \geq 0.07$  M in 1 M NaOH. Since we could not find evidence for any metallic platinum in the 10-day-NMR experiment, we believe that the appearance of  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$  was due to **oxidation by traces of oxygen** that leaked into the NMR tube.”
- 3) Heß et al. (2007)<sup>[60]</sup>: “The formation of Pt(IV) complexes may be explained **either by disproportionation of  $\text{PtI}_2$  or by oxidation by oxygen.**”
- 4) Seppelt (2010)<sup>[61]</sup>: “An extreme case is  $\text{PtF}_2$  that has so far obviously never been reported, possibly due to the favored **disproportionation reaction** into platinum and  $\text{PtF}_4$  at least at ambient temperatures.”

Die Meinungen in der Literatur gehen also diametral auseinander und weder die Befürworter einer Disproportionierung noch die Befürworter einer Oxidation konnten jemals einen echten Beweis für weder den einen noch den anderen Reaktionsweg erbringen. Dies ist höchst erstaunlich, wenn die Gesamtheit der Publikationen betrachtet wird, die sich mit Platinkomplexen in Lösung auseinandersetzen. Die Konsequenzen, die sich aus einer solchen Reaktion für die Suche nach platinbasierten Krebsmedikamenten ergeben würden, könnten fundamental sein. Erkenntnisse über den tatsächlichen Reaktionsweg würden gewiss einen wertvollen Beitrag zum Verständnis dieser Komplexe und dem Design von platinbasierten Krebsmedikamenten leisten.

### 2.1.2 Eigenschaften von Platin und deren Konsequenzen

Die Entdeckung des Platins (von span. *platina*) als Element wird heutzutage der Hochkultur der Ägypter zugerechnet, die dieses Metall bereits ca. 3000 v. Chr. verwendet haben soll. Es besitzt die Ordnungszahl 78 und befindet sich in der 8. Nebengruppe (10. Gruppe) in der 6. Periode. Bekannte Oxidationszahlen des Platins sind 0, +II, (+III), +IV und +VI. Letztere ist bis dato nur in der Verbindung  $\text{PtF}_6$  bekannt. In Komplexen tritt Platin am häufigsten in den beiden Oxidationsstufen +II und +IV auf und besitzt aufgrund dessen die d-Elektronenkonfigurationen  $d^8$  respektive  $d^6$ .

Platin(II) wird (fast) ausschließlich quadratisch-planar koordiniert, wohingegen Platin(IV) eine oktaedrische Koordinationsumgebung aufweist. Aufgrund der Stellung des Metalls im Periodensystem besitzen alle Komplexe eine low-spin Konfiguration und somit diamagnetische Eigenschaften. Letztere erlaubt es entsprechende Komplexe mit NMR-Spektroskopie untersuchen zu können, da keine Kopplung mit ungepaarten Elektronen des Metallkations auftritt. Die Ligandenaustauschgeschwindigkeit kann als inert klassifiziert werden.

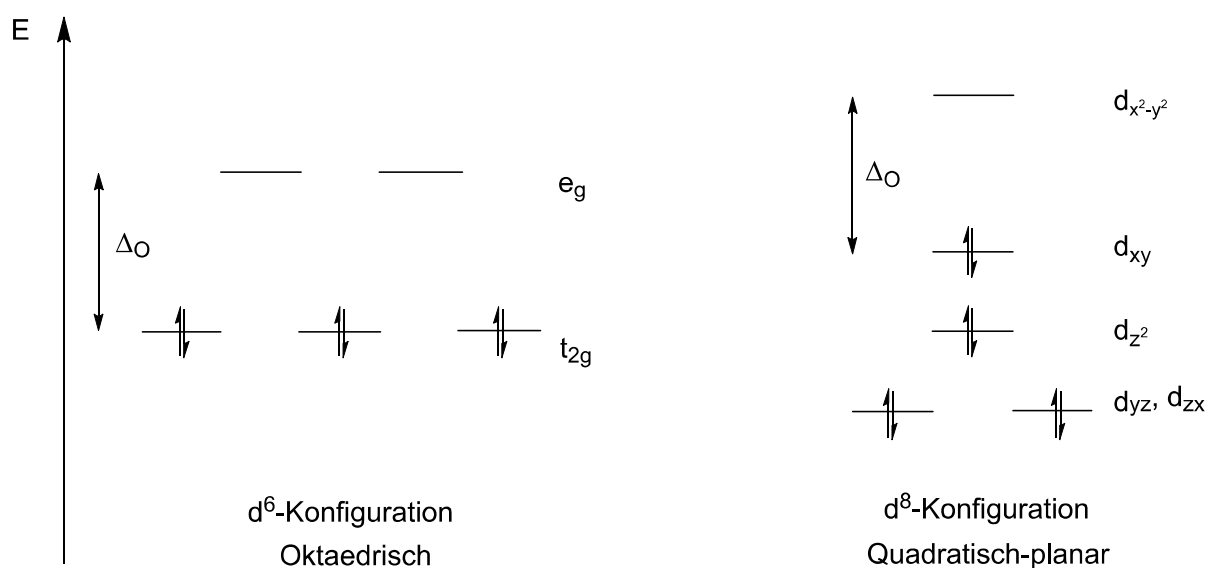
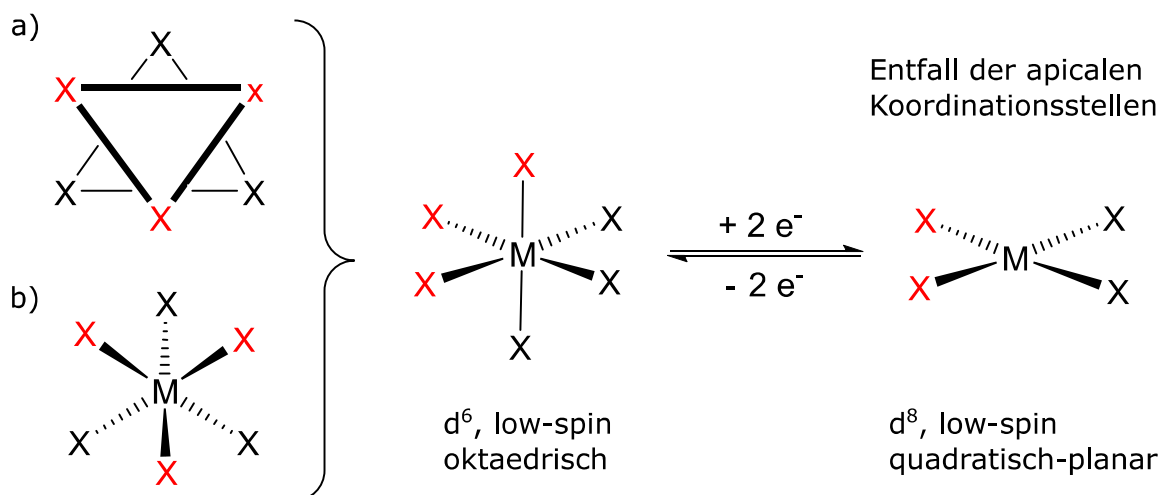


Abbildung 39: Qualitative Darstellung der Aufhebung der entarteten fünf d-Orbitale in einem oktaedrischen und einem quadratisch-planaren Ligandenfeld für die entsprechenden  $d^6$  und  $d^8$  Elektronenkonfigurationen.

Somit existiert je nach Oxidationsstufe ein unterschiedliches Ligandenfeld. Für Liganden, die für eine exklusive faciale Koordination entworfen worden sind, ist dieser Umstand natürlich von besonderem Interesse. Es dürfte klar sein, dass bei Platin(IV)-Komplexen dieser Typus Ligand seinen vollständigen Donorsatz zur Koordination entfalten kann und folglich eine faci-

ale Dreiecksfläche der Koordinationssphäre belegt. Bei Reduktion des entsprechenden Komplexes zu Platin(II) fallen im Zuge dessen zwei apicale Koordinationsstellen weg. Dies bedeutet für den Liganden, dass eine tridentate Koordination nicht mehr möglich ist und auf eine bidentate umdisponiert werden muss (vgl. Abbildung 40).



M = Pt

X = beliebiger, einzähniger Ligand bzw. ein Donoratom eines Chelators

a) Sicht auf eine faciale Fläche eines oktaedrisch koordinierten Komplexes

b) Durchsichtiger Blick auf eine faciale Fläche aus a)

Abbildung 40: Schematische Darstellung der Auswirkung eines Wechsels zwischen einem oktaedrischen und einem quadratisch-planaren Ligandenfeld (und umgekehrt) im Zuge einer Reduktion (bzw. Oxidation).

Der vollständige Donorsatz kann somit an einer Koordination nicht mehr beteiligt werden. Die entscheidende Frage ist, welche der drei zuvor vorhandenen koordinativen Bindungen nun „gebrochen“ wird und ob sogar zwischen unterschiedlichen Bindung unterschieden wird (werden kann). Dies ist naturgemäß auch eine Frage der dem eingesetzten Liganden zugrunde liegenden Punktgruppe bzw. der Symmetrieelemente, die im Liganden vorkommen. So zeigen beispielsweise hochsymmetrische Liganden i.d.R. deutlich weniger Möglichkeiten (falls überhaupt) zur Ausbildung von isomeren Komplexen bei Reduktion zu Platin(II), als dies für weniger symmetrische Liganden der Fall ist. Für letztgenannten Fall ist es ferner interessant, ob ein Gemisch oder gar exklusiv ein Isomer gebildet wird. Dabei erlaubt die Inertheit von Platinkomplexen die Untersuchung solcher Zusammensetzungen auch in Lösung, da Isomerisierungen i.d.R. kinetisch stark gehemmt sind.

Vorsicht ist allerdings angebracht den Begriff der Inertheit falsch zu interpretieren. Bei (poly-)protischen Liganden ist es aufgrund der langsamen Ligandenaustauschgeschwindigkeit

nicht möglich Stabilitätskonstanten von Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexen durch kontinuierliche (potentiometrische) Titrations zu ermitteln, da eine Gleichgewichtseinstellung, in einem für diese Messmethode realistischen Zeitfenster, schlicht nicht möglich ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber keinesfalls, dass kein Ligandenaustausch stattfindet - im Gegenteil. In der Vergangenheit wurde in diesem Zusammenhang oftmals behauptet, dass gewisse Donoren stärker oder „besser“ an Platin koordinieren als andere. Der klassische Fall ist hierbei die Diskriminierung zwischen N- und O-Donoren. Gewiss besitzen N-Donoren eine hohe Affinität zu  $\text{Pt}^{2+/4+}$ , das oftmals gerne als  $\ddot{\text{U}}$ -Kation mit weichem Charakter klassifiziert wird. Dies trifft natürlich auf die Nomenklatur zu, kann aber zu Trugschlüssen führen. Diesem Thema widmet sich insbesondere ein Artikel von Lippert und Miguel<sup>[62]</sup>, in dem die Autoren der weit verbreiteten Annahme nachgehen, dass Platin eine schwache Affinität bezüglich Aqua-, Hydroxo- und Oxoliganden besitzt. Für die zielgerichtete Synthese von Platinkomplexen ist dies selbstverständlich von außerordentlich großer Bedeutung, da in wässrigen Systemen der pH-Wert eine entscheidende Rolle für den Zugang zu diesen spielt.

Die Beobachtung, dass - insbesondere bei Platin(II)-Komplexen - gewisse Liganden die Austrittsgeschwindigkeit von den zu ihnen *trans*-ständigen Liganden beeinflussen, ist unter dem Begriff des *trans*-Effektes bekannt. Bei Platin(IV)-Komplexen ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt als für entsprechende Platin(II)-Analoge. Der Effekt ist kinetischer Natur und kann zur gezielten Synthese von isomeren Komplexen angewandt werden.

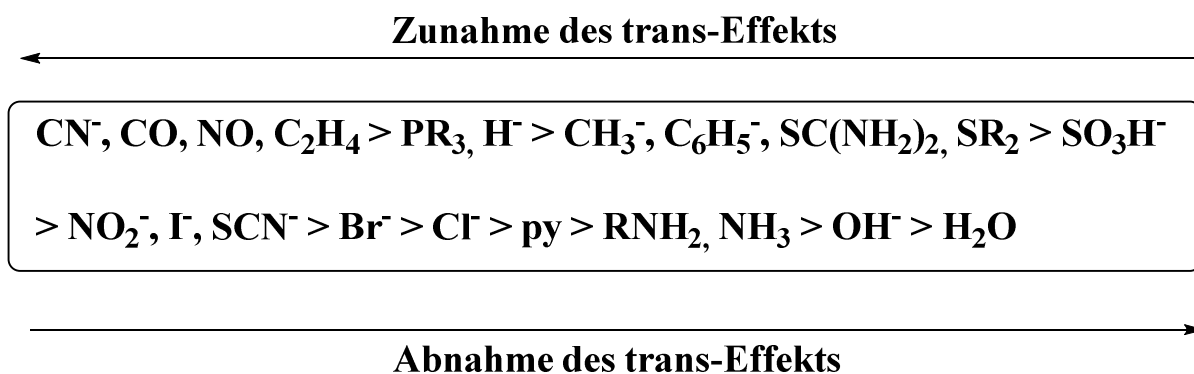


Abbildung 41: Anordnung von ausgewählten Liganden nach Stärke ihres *trans*-Effekts.

Entsprechende Liganden können nach ihrem Vermögen der Labilisierung der zu ihnen *trans*-ständigen Bindung angeordnet werden. Eine solche Reihenfolge ist empirischer Natur. Es lässt sich allerdings feststellen, dass sich der Effekt additiv aus dem Anteil der Stärke eines  $\sigma$ -Donors und dem Vermögen des Donors zur  $\pi$ -Rückbindung zusammensetzt<sup>[63]</sup>.

Das mit Abstand bekannteste Beispiel zur Veranschaulichung dieses Effektes ist die Synthese von *cis*- und *trans*-Diammindichloroplatin(II). Je nachdem von welchem Edukt ausgegangen wird, kann entweder das *trans*- oder *cis*-Isomer synthetisiert werden.

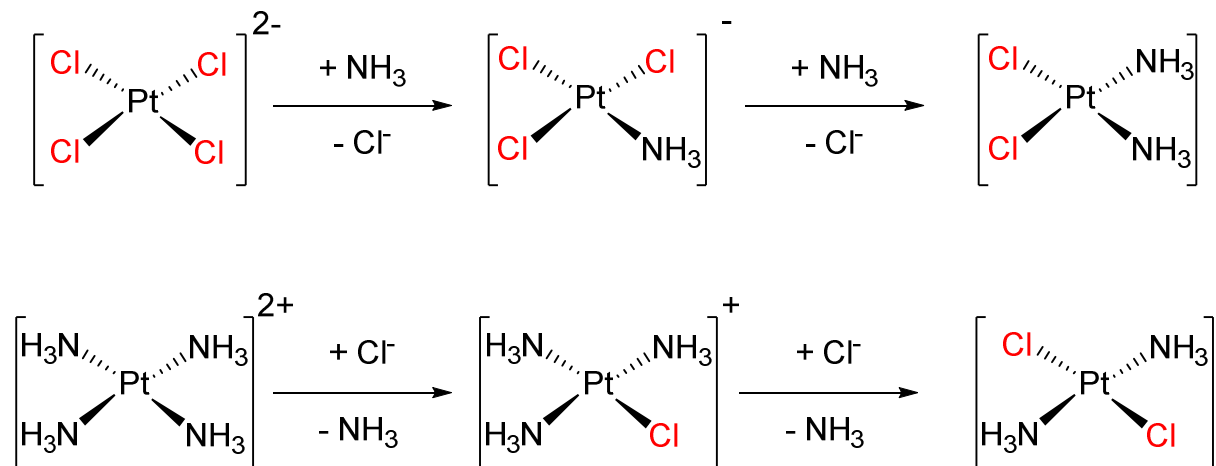


Abbildung 42: Syntheserouten zur selektiven Darstellung von *cis*- oder *trans*-Diammindichloroplatin(II) durch Ausnutzung des *trans*-Effektes.

Zur Synthese des *cis*-Isomers wird hierfür Tetrachloroplatinat(II) eingesetzt und mit einem Überschuss an Ammoniak behandelt. In einem ersten Schritt wird dabei ein Chloroligand durch einen Amminliganden ersetzt. Da das Chlorid einen weit stärkeren *trans*-Effekt ausübt als der neu eingeführte Ligand (s. Abbildung 41), kann ein zweites Ammoniakmolekül nur noch in *cis*-Position des erst eingeführten Äquivalents koordinieren. Die *trans*-ständige Position ist für das zweite Ammoniakmolekül aufgrund des schwächeren *trans*-Effektes im Vergleich zu Chlorid nicht zugänglich. Um den Effekt der Labilisierung „aktiv“ in der Synthese zu nutzen, wird zur Darstellung des *trans*-Isomers das Tetraamminplatin(II) als Edukt gewählt, welches mit einem Äquivalent an Chlorid versetzt wird. Dieses tauscht gegen einen koordinierenden Amminliganden aus und labilisiert inhärent den zu ihm *trans*-ständigen Liganden im Komplex. Dadurch kann selektiv in *trans*-Position ein zweites koordinierendes Chlorid eingeführt werden, wodurch das *trans*-Isomer entsteht (s. Abbildung 42)<sup>[48,63]</sup>.

Neben dem *trans*-Effekt ist auch der so genannte *trans*-Einfluss bekannt. Dieser ist allerdings thermodynamischer Natur und ist derart definiert, dass ein Ligand mit starkem *trans*-Einfluss die zu ihm *trans*-ständige Bindung im Grundzustand des Komplexes verlängert. Dieser Effekt ist in der Regel deutlich in Kristallstrukturen der entsprechenden Komplexe sichtbar.

Zusätzlich sind äquivalente Phänomene bei *cis*-ständigen Liganden zu beobachten (*cis*-Effekt und *cis*-Einfluss). Diese werden i.d.R.  $d^6$ -Systemen bei oktaedrischem Ligandenfeld zugeordnet, wohingegen entsprechende *trans*-Phänomene bei quadratisch-planaren Komplexen mit  $d^8$ -Konfiguration beobachtet werden. Letztere sind deutlich stärker ausgeprägt.

Allgemein wird angenommen, dass die Komplexbildung bei quadratisch-planaren Komplexen nach einem assoziativen Substitutionsmechanismus verläuft. Dabei bindet in einem ersten Schritt ein Eintrittsligand E an das Metallzentrum von einer der beiden quadratisch-planaren Flächen, sodass sich zunächst ein quadratisch-pyramidalen Komplex ausbildet. Sobald diese Stufe gebildet ist, tritt eine Umwandlung zum trigonal-bipyramidalen Komplex ein, in welchem der Eintrittsligand E und der Austrittsligand A sich beide in der äquatorialen Ebene befinden und die zuvor im quadratisch-planaren Komplex *trans*-ständigen Liganden nun die axialen Positionen einnehmen. In einem letzten Schritt verlässt der Austrittsligand A die trigonale Ebene, sodass sich letztlich der neue quadratisch-planare Komplex ausbildet.

### 2.1.3 Ziel und Motivation

Die Chemie von Platinkomplexen der Oxidationsstufen +II und +IV mit cyclischen und exklusiv facial koordinierenden Triaminliganden ist in vielerlei Hinsicht bis dato nur unzureichend beschrieben und verstanden worden. Tatsächlich ist die bereits erwähnte Arbeit von Wieghardt *et al.* die einzige publizierte, die sich mit homoleptischen Platinkomplexen auseinandersetzt. Dennoch sind viele Fragen nicht geklärt. Dabei geht es um fundamentale Grundlagen wie:

- 1) Welche Synthesewege gibt es für die entsprechenden Platinkomplexe und mit welchen Mitteln lassen sich diese (einfach) reproduzierbar und ohne Beiprodukte isolieren?
- 2) Vollständige Charakterisierung dieser Komplexe (NMR-Spektren, Kristallstrukturen, Redoxeigenschaften).
- 3) Eigenschaften der Platinkomplexe in wässrigen Systemen - Stabilität bei verschiedenen Bedingungen.
- 4) Verhalten von exklusiv facial koordinierenden Liganden in quadratisch-planaren Komplexen - Aufklärung der Koordinationsmodi.
- 5) Elektrochemische Eigenschaften der Komplexe in wässriger Lösung - Untersuchungen mittels cyclischer Voltammetrie.
- 6) Können Tendenzen/Trends bei unterschiedlichen Liganden erkannt werden bzw. zeigen unterschiedliche Liganden signifikante Unterschiede bei der Komplexbildung und Eigenschaften der gebildeten Komplexe?

Aufgrund dessen bestand das Ziel der Arbeit in der Untersuchung oben genannter Punkte mit ausgewählten Vertretern aus der Klasse der cyclischen, potentiell facial koordinierenden Liganden. Dabei handelt es sich um die Liganden **cis-dapi**, **daza**, **aaz**, **dazol** und **tacn** (s. Abbildung 43). Bis auf den Liganden **dazol**, welcher einen gemischten N,N,O-Donorsatz besitzt, handelt es sich ausschließlich um Triaminliganden. Die koordinationschemischen Eigenschaften aller Liganden wurden in der Vergangenheit in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht<sup>[1,4-6]</sup>, die des **dazol** im vorangegangenen Abschnitt dieser Arbeit. Die Liganden unterscheiden sich zum einen in der Anzahl der Atome N, die für die Ringgröße verantwortlich sind und zum zweiten in der Möglichkeit zur Ausbildung von 5- oder 6-gliedrigen Chelatringen bei Koordination an ein Zentralkation (s. Tabelle 17).



Tabelle 17: Übersicht über die eingesetzten Liganden bezüglich Donorsatz und Ringgröße

Ligand	Donorsatz - Donorposition	N <sup>[a]</sup>	Chelatringe
<i>cis</i> -dapi	N,N,N - 2 exocyclisch, 1 endocyclisch	6	5, 6
daza	N,N,N - 1 exocyclisch, 2 endocyclisch	7	5
aaz	N,N,N - 1 exocyclisch, 2 endocyclisch	7	5
dazol	N,N,O - O exocyclisch, N,N endocyclisch	7	5
tacn	N,N,N - exklusiv endocyclisch	9	5

[a] Anzahl der Atome, die den Ring des Grundkörpers des Liganden ausbilden.

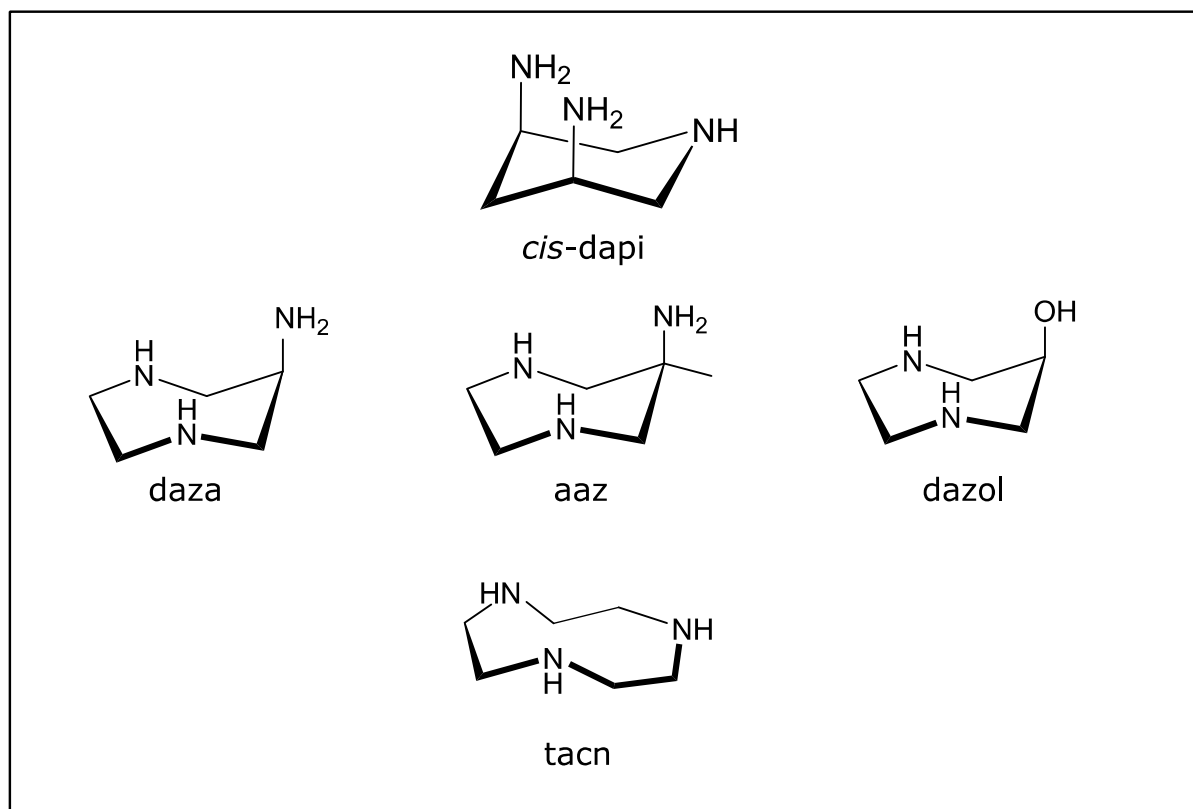


Abbildung 43: Cyclische, potentiell facial koordinierende Liganden, die für die Synthese von Platinkomplexe der beiden Oxidationsstufen +II und +IV eingesetzt worden sind. Die Liganden sind in vororientierter Konformation zur Komplexbildung gezeichnet, was nicht der Form in Lösung entsprechen muss.

Wie aus Tabelle 17 ersichtlich ist, können alle Liganden bei Komplexbildung mit einem Zentralkation fünfgliedrige Chelatringe ausbilden. Allein der Ligand *cis*-dapi besitzt zusätzlich die Möglichkeit zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Chelatringes (über Koordination beider exocyclischer Donoratome). Dabei unterscheiden sich die Liganden zusätzlich in der Anordnung der Donoratome. So kann die Anordnung der Donoratome bei den Liganden daza, aaz und dazol als invers im Vergleich zu *cis*-dapi beschrieben werden. Besitzen erst genannte ein

exocyclisches und zwei endocyclische Donoratome, so handelt es sich bei *cis*-dapi um ein endocyclisches und zwei exocyclische Donoratome. Demgegenüber steht der Ligand tacn mit einem exklusiven endocyclischen Donorsatz. Somit sollten koordinationschemische Eigenschaften der Triaminliganden mit Platin(II) und Platin(IV) untereinander verglichen werden. Zusätzlich sollte der Ligand dazol dazu dienen, direkte Unterschiede zu dem Liganden daza bei Komplexbildung mit Platin(II) und Platin(IV) aufzuzeigen, welche allein auf die Anwesenheit des OH-Donors zurückgeführt werden können.

Eigene Vorarbeiten aus den Jahren 2011<sup>[64]</sup> und 2014<sup>[13]</sup> sowie eine unter Morgenstern durchgeführte Arbeit<sup>[65]</sup> zeigten bereits verschiedene Synthesemöglichkeiten für Komplexe mit *cis*-dapi, aaz und dazol auf. Diese Erkenntnisse und Beobachtungen dienen als Grundlage zur weiteren Beleuchtung und weiteren Ausarbeitung von Synthesewegen und Eigenschaften in wässriger Lösung.

Bereits in diesen Arbeiten wurde mehrmals die Beobachtung gemacht, dass bei Syntheseversuchen von Platin(II)-Komplexen - ausgehend von  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) - sich fast immer auch Platin(IV)-Komplexe, nebst einem schwarzen Niederschlag, bildeten. Dieser Punkt sollte in der hier vorliegenden Arbeit aufgegriffen und näher untersucht werden. Genau wie in der Literatur war völlig unklar, ob es sich um eine Oxidation und/oder eine Disproportionierung handelt. Die Aufklärung dieses Sachverhaltes würde gewiss auch zu einem vertieften und vor allem verbesserten Verständnis der Platinchemie mit diesem Typ an Liganden führen.

Die Synthese entsprechender Platinkomplexe kann in zwei Typen unterteilt werden, Platin 1:1 und 1:2 Komplexe. Die Kurzbezeichnung Platin 1:1 bedeutet, dass ein Platinkation von genau einem organischen Liganden koordiniert wird, die Bezeichnung Platin 1:2 steht für die Komplexierung eines Platinkations durch zwei organische Liganden. Im Falle der 1:1 Komplexe werden die verbleibenden drei Koordinationsstellen durch Chloroliganden besetzt. Diese Kurzbezeichnungen werden nachfolgend für die gesamte Diskussion verwendet.

## 2.2 Platin 1:1 Komplexe der Oxidationsstufen +II und +IV

### 2.2.1 Einführung

Dieses Kapitel widmet sich zunächst der Beschreibung von erarbeitenden Synthesewegen zur Darstellung von Platin 1:1 Komplexen. Diese gelten, soweit nicht an entsprechender Stelle anders vermerkt für alle hier untersuchten Liganden. Im Verlauf nachfolgender Kapitel - bei der Beschreibung der jeweiligen Platinkomplexe - wird dementsprechend auf dieses Kapitel Bezug genommen. Da die Isolierung von ausreichenden Mengen an Platinkomplexen bis dato immer ein limitierender Faktor für die adäquate Untersuchung solcher Verbindungen darstellte, war es essentiell, geeignete Darstellungsmöglichkeiten zu finden. Dabei wurde besonders auf folgende Punkte Wert gelegt:

- 1) Einfache Synthese, soweit möglich. Insbesondere schließt dieser Punkt die Philosophie ein aufwändige Aufreinigungsprozeduren zu vermeiden.
- 2) Wahl geeigneter Edukte, sodass nicht-störende Beiprodukte entstehen, die notfalls mit einer simplen Trennoperation vom Produkt abgetrennt werden können.
- 3) Vermeidung/Unterdrückung von Nebenreaktionen jeglicher Art (s. Punkt 1).
- 4) Einfache Isolierungsmöglichkeit(en) der Zielkomplexe.
- 5) Quantitative Ausbeuten sind das Ziel, da die zur Verfügung stehenden Liganden zuvor selbst synthetisiert wurden (Ausnahme: tacn) und ein entscheidender limitierender Faktor sind.
- 6) Reproduzierbarkeit der Synthesewege.

Einige dieser Punkte mögen trivial scheinen, sind es aber nicht. So kann bereits die Wahl eines geeigneten Edukts enormen Einfluss auf die Reinheit des Produktes und die Anforderung an die Trennoperation und/oder Isolierung nehmen.

Am Ende des Kapitels werden ablaufende Reaktionen bei Einsatz von Tetrachloroplatinat(II) in Anwesenheit von cyclischen, potentiell facial koordinierenden Liganden aufgezeigt. Zudem wird unter Zuhilfenahme von Pulverdaten aus Röntgenbeugungsexperimenten gezeigt, dass eine Disproportionierung für die Bildung von elementarem Platin und Platin(IV)-Komplexen verantwortlich ist.

## 2.2.2 Synthesewege zu Platin 1:1 Komplexen

### 2.2.2.1 Syntheseweg zu Platin(IV)-Komplexen

In vorangegangenen Arbeiten war es bereits gelungen Platin(IV)-Komplexe mit den Liganden aaz, *cis*-dapi<sup>15</sup> und dazol zu synthetisieren und teilweise zu charakterisieren<sup>[13,64]</sup>. Dabei wurde derart vorgegangen, dass der Ligand und ein entsprechendes Platin(IV)-Salz (meistens  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ ) in äquimolarem Verhältnis in Wasser gelöst und im Anschluss für 2-3 h unter Rückfluss gerührt wurden. Oftmals erfolgte zudem eine Justierung des pH-Wertes der Reaktionsmischung, welche über die gesamte Dauer der Reaktion kontrolliert und bei Bedarf nachjustiert worden ist. Dabei erwies sich ein schwach saurer pH-Wert ( $\sim 3-4$ ) in aller Regel als eine gute Wahl. Erstmalige Versuche einer entsprechenden Komplexsynthese bei sauren Bedingungen ( $\text{pH} \sim 1-2$ ) zeigten in einer Zeitspanne von ca. 1 h unter Rückfluss keinerlei Reaktion, sodass zunächst davon abgesehen worden ist. Prinzipiell war die bereits bekannte Route eine durchaus gute Option, allerdings besaß sie gewisse Nachteile.

Tabelle 18:  $\text{p}K_{\text{s},i}$  ( $= \log K_{\text{s},i}$ )<sup>[a]</sup> Werte für in der Synthese von Platinkomplexen eingesetzten Liganden

$\text{H}_j\text{L}^{j+}$	$\text{H}_3\text{dapi}^{3+}$ [b]	$\text{H}_3\text{daza}^{3+}$ [c]	$\text{H}_3\text{aaz}^{3+}$ [d]	$\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$ [e]	$\text{H}_3\text{tacn}^{3+}$ [f]
$\text{p}K_{\text{s},1}$	4.2	3.20	< 2	6.01	< 2
$\text{p}K_{\text{s},2}$	7.6	6.47	6.33	9.05	6.8
$\text{p}K_{\text{s},3}$	9.5	9.24	9.19	-	10.4

[a]:  $K_{\text{Si}} = [\text{LH}_{j-1}] \times [\text{H}] \times [\text{LH}_j]^{-1}$ . [b]: Literatur<sup>[4]</sup>. [c]: Literatur<sup>[6]</sup>. [d]: Literatur<sup>[5]</sup>. [e]: Diese Arbeit. [f]: Literatur<sup>[1]</sup>.

Die Isolierung der Komplexe erfolgte mittels Kristallisation, da dies eine Möglichkeit war den gewünschten Komplex in einer guten bis sehr guten Reinheit gewinnen zu können. Dabei zeigte sich, dass entsprechende Platin(IV)-Komplexe (mit einer einfachen positiven Gesamtladung) unterschiedliche Kristallisationsvermögen an den Tag legen, die dennoch als gut beurteilt werden können. Nichtsdestotrotz führt dies zu einer Situation, die bezüglich Reproduzierbarkeit, Ausbeuteverhalten und folglich Effizienz als nicht zufriedenstellend angesehen werden kann. Damit die Komplexbildung innerhalb von 2-3 h ablaufen kann, muss der pH-Wert der Reaktionslösung auf einen schwach sauren bis neutralen pH-Wert eingestellt werden. Dies dient schlicht der teilweisen Deprotonierung der eingesetzten Liganden, um somit die einsetzende Komplexierung zu erleichtern (für  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte: s. Tabelle 18).

<sup>15</sup> Klein A. (Vertiefungsarbeit 2010) erhielt bei Reaktion von  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  und *cis*-dapima den Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$ .

Die Einstellung des entsprechenden pH-Wertes ist jedoch eine potentielle Fehlerquelle bei der Synthese entsprechender Komplexe und der optimale pH-Wert muss zunächst für jeden einzelnen Liganden ermittelt werden. Wird ein (zu) basischer pH-Wert eingestellt, kann dies zu Ligandenaustauschreaktionen zwischen Chlorid- und Hydroxidliganden führen. Entsprechende Hydroxokomplexe sind für ihre Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsreaktionen bekannt - abhängig davon, wie viele Koordinationsstellen durch die  $\text{OH}^-$ -Liganden tatsächlich belegt werden. Für den Fall, dass ein facialer Ligand bereits an Platin(IV) koordiniert, bleiben bei optimalen Bedingungen die restlichen drei Koordinationsstellen durch Chloroliganden besetzt. Liegt hingegen ein basischer pH-Wert vor, so wird es zu einem konsekutiven Ligandenaustausch zwischen den Chloro- und Hydroxoliganden kommen. Tritt dieser Fall ein, folgt oftmals die Ausbildung von dimeren Platinkomplexen, die über die Hydroxoliganden miteinander verbunden sind. Solche Erscheinungen sind bei einer Reihe von Platinkomplexen bekannt. Entsprechende Dimere bzw. Oligomere sind derart inert, dass ein reversibler Ligandenaustausch, z.B. mit Chlorid, nicht mehr stattfinden kann. Dieser Aspekt sollte unbedingt bei der Synthese beachtet werden, um irreversible Ligandenaustauschreaktionen zu vermeiden<sup>[66–70]</sup>.

Dass solche Reaktionen auch bei facial koordinierten Platin(IV)-Komplexen ablaufen, konnte in dieser Arbeit exemplarisch für  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  gezeigt werden. Da der Ligandenaustausch gegen Hydroxid vor allem eine Frage der Basizität der Lösung ist, musste zunächst nach einem brauchbaren experimentellen Aufbau gesucht werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung einer (stark) basischen Umgebung ist die Verwendung eines Anionenaustauschers, der sich in der  $\text{OH}^-$ -Form befindet (s. AAV 2). Dies bietet den Vorteil, dass auf den Einsatz von Hydroxidlösungen verzichtet werden kann und somit eine Inkorporation von Salz in die zu untersuchende Lösung vermieden wird. Hierzu wurde der zuvor als Reinstoff isolierte  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]\text{Cl}$  Komplex in Wasser gelöst und über eine Säule mit Anionentauscherharz eluiert. Aufgrund der positiven Ladung des Komplexes konnte dieser mit Wasser vom Tauscher gespült werden, wobei die Wasserfraktion einen stark basischen pH-Wert aufwies. Diese Lösung wurde eingeeengt und an Laboratmosphäre über mehrere Tage hinweg eingedampft, sodass zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle resultierten. Hierbei handelt es sich um einen inversionssymmetrischen dimeren Platin(IV)-Komplex, aufgebaut aus zwei  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})$ -Einheiten, die über zwei verbrückende Oxoliganden miteinander verbunden sind. Die sechste Koordinationsstelle wird bei beiden Platin-Einheiten durch ein monodentat koordinierendes Carbonat besetzt (s. Abbildung 44).

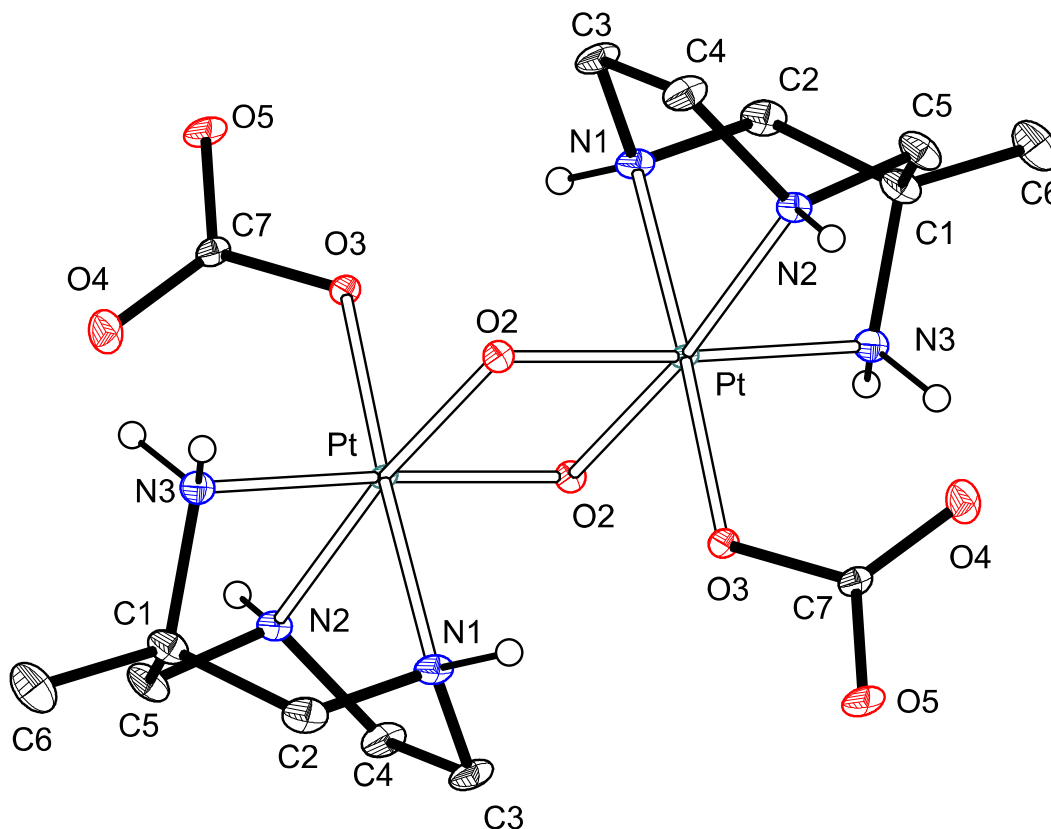


Abbildung 44: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})(\text{CO}_3)(\mu_2\text{-O}))_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit sind die aliphatischen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind mit beliebigem Radius als weiße Kugeln gezeichnet.

Der Komplex kristallisiert ohne Gegenion in der Raumgruppe P-1 ( $R_1 = 3.36 \%$ ,  $wR_2 = 7.89 \%$ ), da die Ladungsabsättigung der beiden Platin(IV)-Kationen durch jeweils ein koordinierendes Carbonat und einen koordinierenden Oxoliganden erfolgt. Die Struktur ist das Ergebnis eines Ligandenaustausches von Chloroliganden gegen Hydroxidionen, während der facial koordinierende Ligand am Metallzentrum verbleibt. Der Umstand, dass in dem dimeren Komplex kein Hydroxidligand als  $\text{OH}^-$  auftaucht, ist zwei Umständen geschuldet. Erstens: Die verbrückenden Oxoliganden O2 sind das Produkt einer zweifach konsekutiv ablaufenden Deprotonierung - ähnlich der Bildung von Metalloxiden ausgehend von stark sauren Aquakomplexen. Zweitens: Die Koordination eines Carbonats pro Platin(IV)-Kation muss die Folge von Inkorporation von Kohlenstoffdioxid aus Laboratmosphäre durch die Prozedur des Eindampfens der basischen Lösung über mehrere Tage sein. Es ist wohlbekannt, dass  $\text{CO}_2$  in basischer Lösung zu Hydrogencarbonat und Carbonat reagiert und nicht nur als gelöstes Gas in Lösung vorliegt. Fest steht, das gebildete Carbonat beteiligt sich an der Koordination je eines Platin(IV)-Kations in einem monodentaten Koordinationsmodus. Nach derzeitigem Wissenstand ist dies das erste Beispiel

für eine monodentate Koordination von  $\text{CO}_3^{2-}$  an einen Platinkomplex. Anzeichen für die Ausbildung einer direkten Pt-Pt-Bindung sind mit einem Bindungsabstand von 3.0010(2) Å nicht zu finden, bewegen sich solche bekannte Metall-Metall-Bindungen doch in einem Rahmen von ca. 2.5 - 2.7 Å<sup>[71]</sup>. Ferner zeigt die Kristallstruktur, dass ein Austausch von Chloroliganden in Platin 1:1 Komplexen in basischen Lösungen stattfindet. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 19 zusammengetragen.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungsparameter für  $[(\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})(\text{CO}_3)(\mu_2\text{-O}))_2]$

Pt-O2	1.9921(16) Å	O2-Pt-O2_a	82.45(6)°
Pt-O3	2.0159(17) Å	O3-Pt-N1	175.75(7)°
Pt-N1	2.0355(19) Å	O3-Pt-N2	101.96(7)°
Pt-N2	2.0718(18) Å	O3-Pt-N3	99.16(7)°
Pt-N3	2.0490(18) Å	O2_a-Pt-O3	84.57(7)°
O3-C7	1.324(2) Å	N1-Pt-N2	76.99(7)°
O4-C7	1.260(3) Å	N1-Pt-N3	84.83(8)°
O5-C7	1.266(3) Å	O2_a-Pt-N1	91.47(7)
Pt-Pt	3.0010(2) Å	N2-Pt-N3	82.65(7)
O2-Pt-O3	85.67(7)°	O2_a-Pt-N2	97.42(7)°
O2-Pt-N1	95.36(7)°	O2_a-Pt-N3	176.19(7)°
O2-Pt-N2	172.34(7)°	Pt-O2-Pt_a	97.55(7)°
O2-Pt-N3	96.98(7)°	C2-C1-C5	112.6(2)°

Diese Struktur ist mit den koordinierenden Carbonaten und den  $\mu_2$ -verbrückenden Oxoliganden gewiss ein Exot und sollte keinesfalls als die in Lösung einzig anwesende Spezies angesehen werden, zumal die Carbonatliganden sicherlich einem Ligandenaustausch unterliegen. Jedenfalls unterstreicht das  $^1\text{H}$ -NMR (nicht dargestellt) diese Annahme eindeutig, da beim Auflösen in  $\text{D}_2\text{O}$  mehrere Spezies parallel nebeneinander vorliegen müssen. Dabei dient die am Ligand aaz befindliche Methylgruppe als Antennensignal, die pro Komplex entweder ein oder maximal zwei Signale für die Methylgruppe liefern kann, was abhängig von den Symmetrieelementen ist, die in den gebildeten Komplexen anwesend sind.

Dieses Beispiel für einen exemplarischen Ligandenaustausch an einem zuvor isolierten Platin(IV)-Komplex illustriert die Notwendigkeit zur Vermeidung basischer pH-Werte während der Synthese von Platin(IV)-Komplexen. Um dieses Problem zu umgehen und eine möglichst

einfache und zielführende Synthese zu erhalten, wurde ein neuer Synthesansatz gewählt. Dieser basiert auf zuvor bereits gemachten Beobachtungen, dass Platin(IV) 1:1 Komplexe in saurer Lösung sehr beständig sind. Durch Ausnutzung der kinetischen (und thermodynamischen) Stabilität von gebildeten Platin(IV)-Komplexen kann die Synthese von diesen unter stark sauren Bedingungen ( $\text{pH} < 2$ ) erfolgen. Es zeigte sich, dass die Komplexbildung bei diesen Bedingungen deutlich langsamer abläuft als bei schwach sauren pH-Werten. Um eine vollständige Umsetzung zum 1:1 Komplex zu erreichen, muss die Reaktionsmischung für 48 h unter Rückfluss gerührt werden.

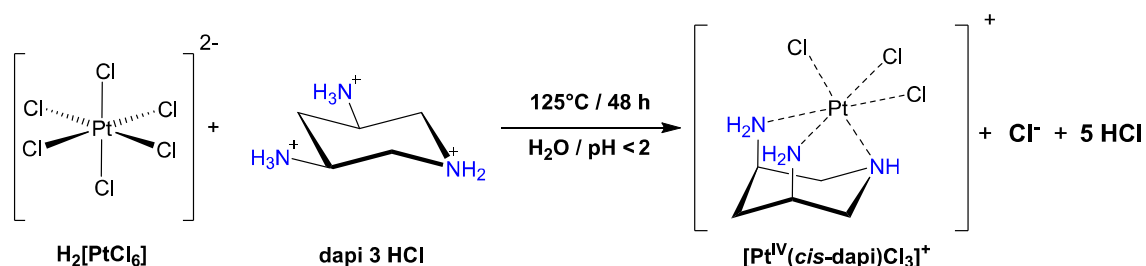


Abbildung 45: Exemplarisches Syntheschema für  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  ausgehend von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  und *cis*-dapi·3HCl.

Abbildung 45 zeigt ein exemplarisches Syntheschema zur Darstellung von 1:1 Komplexen. Dieses gilt ebenfalls ohne Einschränkung für die Triaminliganden daza, aaz und tacn; der Ligand dazol zeigt ein anderes Verhalten und wird separat beschrieben. Gemäß den in der Einleitung gesetzten Vorgaben, die eine Syntheseroute erfüllen sollte, werden für die Synthese ausschließlich Edukte eingesetzt, die exklusiv Chlorid als Gegenion enthalten. Wichtig ist nicht, dass es unbedingt Chlorid ist, sondern vielmehr, dass nur eine Sorte an Gegenion in der Reaktionslösung vorhanden ist, um einen Ligandenaustausch zu heteroleptischen Komplexen zu vermeiden. Die Wahl von Hexachloroplatinsäure als Platinedukt erfüllt den Zweck, dass sich im Zuge der Komplexbildungsreaktion, als zwangsläufig entstehendes Beiprodukt, exklusiv Salzsäure bildet. Dies bietet den immensen Vorteil einer nahezu perfekten Reaktionsmischung nach Ende der Komplexbildung. Im Optimalfall liegt der gebildete Komplex ausschließlich in einer salzsauren Lösung vor, was zum einen die Isolierung extrem vereinfacht und zum anderen als Schutz vor Ligandenaustauschreaktionen der an den Platinkomplex gebundenen Chloroliganden dient. Die Aufarbeitung einer solchen Reaktionsmischung ist denkbar einfach. Theoretisch sollte es möglich sein die Lösung einzuengen und den Feststoff zu isolieren, der sinngemäß das reine Produkt darstellen sollte. In der Praxis sieht dies jedoch oftmals so aus, dass es sich anbietet entsprechende Lösung über einen Kationenaustauscher (s. AAV 1) aufzureinigen. Dabei



stellte sich heraus, dass die einfach geladenen Komplexe vollständig mit 0.5 M HCl vom Kationenaustauscher gespült werden können. Einengen bei 60°C am Rotationsverdampfer und anschließendes Trocknen liefern Ausbeuten der Platinkomplexe um ca. 90 % und einem sehr hohen Reinheitsgrad. Der Einsatz von Hexachloroplatinsäure ist natürlich aufgrund der entstehenden Salzsäure als Beiprodukt besonders attraktiv, jedoch besitzt sie einen Nachteil. Das Hexahydratsalz der Hexachloroplatinsäure, welches kommerziell bezogen werden kann, zeigt eine ausgeprägte Hygroskopie. Je nach äußeren Umständen, wie Feuchte und/oder Temperatur, wirkt sich dies besonders deutlich bei der Wägeoperation aus, die unter Umständen nur noch schwer durchzuführen ist. Eine Alternative hierzu stellt  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  dar. Es zeigt keine hygroskopischen Eigenschaften und bildet mit den entsprechenden Liganden in gleicher Art und Weise die gewünschten Komplexe. Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen. Bei diesem Platinedukt entsteht bei der Komplexierung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Beiprodukt, welches sich allerdings in keinsten Weise negativ, weder auf die Komplexbildung noch auf die Ausbeute, auswirkt. Die Abtrennung des Beiprodukts erfolgt auch hier über einen Kationenaustauscher (AAV 1), welches mit 0.1 M HCl zuerst eluiert werden kann, ohne dass der einfach geladene Platinkomplex von der Säule gespült wird. Genau wie bei Einsatz von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  wird dieser mit 0.5 M HCl selektiv eluiert. NMR-Spektren und CHN-Analysen bestätigen in allen Fällen den Erfolg einer solchen Trennoperation. Die Konzentration des Platinedukts sollte sich zwischen 10 und 60 mM bewegen. Auswirkungen hat die Wahl des Platinedukts vor allem auf den Start-pH der Reaktionslösung, was allerdings zu keinen beobachtbaren Unterschieden führte. So liegt der Anfangs pH-Wert bei Einsatz von Hexachloroplatinsäure bei  $< 2$ , wohingegen bei Einsatz von dem Ammoniumsalz der Anfangs pH-Wert durch den eingesetzten Liganden bestimmt wird. Der Ligand *cis*-dapi $\cdot 3\text{HCl}$  besitzt in diesem Kreis den basischsten  $\text{p}K_{\text{s},1}$  (vgl. Tabelle 18) und bei einer Konzentration von 10 mM wird der Start-pH somit ausschließlich durch die erste Deprotonierungsstufe des Liganden zu  $\text{pH} = 3.1$  bestimmt (Verteilung in Lösung: 93 %  $\text{H}_3\text{cis-dapi}^{3+}$ ; 7 %  $\text{H}_2\text{cis-dapi}^{2+}$ ). Dies zeigt, dass auch ein nicht allzu saurer Anfangs-pH-Wert keinen negativen Einfluss auf die Komplexbildung hat (vgl. Ligandenaustausch in basischem pH-Bereich). Mit fortschreitender Komplexbildung wird der pH zudem stark erniedrigt, da am Ende der Reaktion zuvor alle ligandgebundenen Protonen vollständig dissoziiert in Lösung vorliegen und somit gegen Ende immer ein stark saurer pH-Wert vorliegt (Beispiel: Einsatz von  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  und  $\text{H}_3\text{cis-dapiCl}_3^{3+}$ . Start: pH wird ausschließlich durch die erste Deprotonierungsstufe des Liganden bestimmt. Ende: pH wird ausschließlich durch die durch Komplexbildung dissoziierten drei Protonen des Liganden bestimmt; der Ligand verhält sich somit wie eine starke Mineralsäure. Bei  $c_{\text{L}} = 10 \text{ mM}$  (L = Ligand) ergibt das:  $\text{pH}_{\text{Start}} = 3.1$  und  $\text{pH}_{\text{Ende}} = 1.5$ ). Der pH-Wert am Ende

der Reaktion ist folglich unabhängig von dem eingesetzten Liganden, sodass konstatiert werden kann, dass bei diesen Bedingungen am Ende immer ein  $\text{pH} < 2$  resultiert.

Die Kenntnis der benötigten Reaktionsdauer für den jeweils eingesetzten Ligand musste zuvor empirisch ermittelt werden. Hierfür wurde so vorgegangen, dass eine Reaktionsprobe in  $\text{D}_2\text{O}$  angesetzt wurde, sodass ohne eine Aufarbeitung der Lösung ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zu jeder Zeit der Reaktion aufgenommen werden konnte. Dies soll exemplarisch wiederum für die Komplexbildung mit dem Liganden *cis*-dapi veranschaulicht werden.

Ligand: *cis*-dapi  
 $\text{pH} < 2$

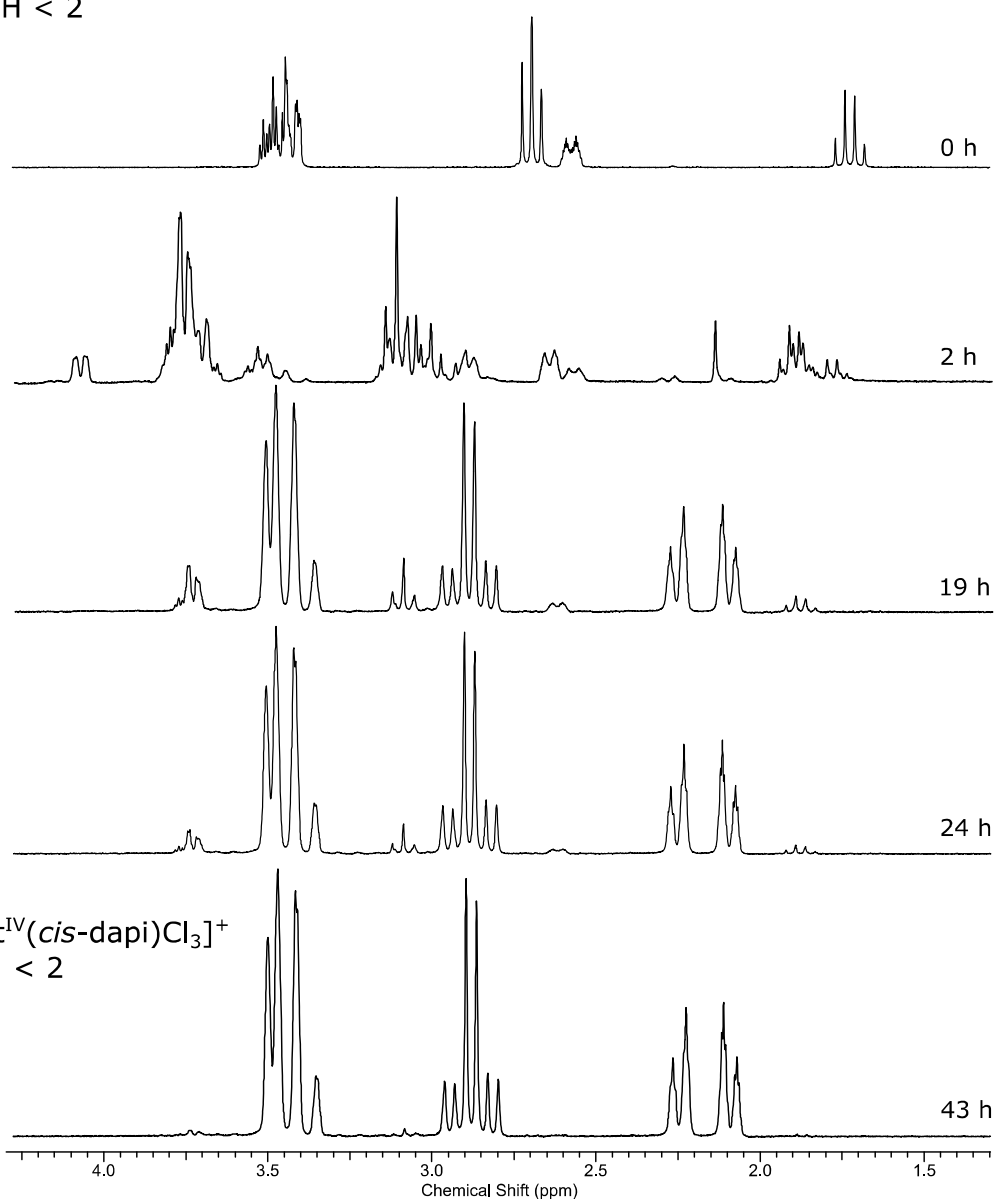


Abbildung 46: Dokumentation der Komplexbildung von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  bei  $\text{pH} < 2$  und  $125^\circ\text{C}$  nach der jeweilig angegebenen Reaktionsdauer in Stunden. NMR-Spektren sind bei  $21^\circ\text{C}$  aufgenommen. Referenz: Na-TMSP.

Dabei entspricht das  $^1\text{H}$ -NMR bei  $t = 0$  h (s. Abbildung 46) dem des Liganden *cis*-dapi in seiner vollständig protonierten Form. Erst nach 2 h Reaktionszeit bei  $125^\circ\text{C}$  ist im NMR-Spektrum eine anlaufende Komplexbildung zu erkennen, welche reichlich wenig Ähnlichkeit mit dem des letztlich ausgebildeten Komplexes hat. An dieser Stelle kann nur gemutmaßt werden, dass es sich hierbei um ein Zwischenprodukt der Komplexbildung handeln kann, in dem der Ligand noch nicht tridentat an Platin(IV) koordiniert ist. Nach 43 h ist die Komplexbildung praktisch vollständig abgeschlossen, was an den ausschließlich vom Platinkomplex resultierenden Signalen geschlussfolgert werden kann. Ein Vergleich des Spektrums aus der Reaktionslösung und des Spektrums nach Aufarbeitung über den Kationenaustauscher zeigt keinerlei Unterschiede. Gleiches gilt für die Liganden daza, aaz und tacn. Wie bereits zuvor diskutiert, handelt es sich in allen Fällen um eine Komplexbildung in stark sauren pH-Bereichen. Umso mehr erstaunlich ist es, dass eine quantitative Komplexierung mit Platin(IV) beobachtet wird. Dabei spielt die Inertheit der gebildeten Komplexe gewiss eine wichtige Rolle, die bei Ausbildung eines solchen Komplexes das Gleichgewicht zugunsten des Produktes verschiebt. Wie im späteren Verlauf, bei der Diskussion der jeweiligen Komplexe und ihrer Redox Eigenschaften, gezeigt wird, hängt die ablaufende Komplexbildung genauso von der hohen Temperatur sowie der starken Stabilisierung der Oxidationsstufe +IV durch facial koordinierende Liganden ab.

Die Synthese des Platin(IV) 1:1 Komplexes mit dem Liganden dazol ist durch einen anderen Reaktionsverlauf gekennzeichnet. Platinedukte und Reaktionsbedingungen können genauso gewählt werden wie für die Reaktionen der analogen Triaminliganden. Während der Komplexbildungsreaktion mit dem Liganden dazol wird nach einer gewissen Zeit ein massiver Ausfall eines gelben Feststoffs aus der Lösung beobachtet. Hierbei handelt es sich um den gebildeten tridentat koordinierten Platin(IV)-Komplex, wobei die OH-Gruppe des Liganden bei Koordination an Platin(IV) instantan deprotoniert wird und somit ein insgesamt neutral geladener Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$  resultiert. Da der bis-Komplex von dazol mit Cobalt(III) bereits einen  $\text{p}K_{\text{s},1} < 1$  für die Deprotonierung der OH-Gruppe zeigt (vgl. Kapitel 1.5), ist es nicht weiter erstaunlich, dass dies ebenfalls für Platin(IV) gilt. Dabei sollte der  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert für Platin(IV) nochmals deutlich saurer ausfallen als jener, der für Cobalt(III) beobachtet wird. So überrascht es nicht, dass selbst in konzentrierter Salzsäure nur ein Bruchteil des Platin(IV)-dazol Komplexes in Lösung geht, was für eine teilweise Protonierung des Alkohols zum OH-Donor und Erzeugung einer einfach positiven Ladung des Komplexes spricht.

### 2.2.2.2 Syntheseweg zu Platin(II)-Komplexen

In Anbetracht der Simplizität der Synthese von Platin(IV) 1:1 Komplexen nimmt die der Platin(II)-Komplexe eine besondere Stellung ein. Abhängig von Reaktionsbedingungen, Edukten und Reaktionsführung, wurde bereits in vorangehenden Arbeiten erkannt<sup>[13,64]</sup>, dass nicht nur Komplexe der Oxidationsstufe +II, sondern auch der Oxidationsstufe +IV resultieren können. Besonders der Einsatz von Tetrachloroplatinat(II) als Platinedukt erschwert eine adäquate Reaktionsführung oder macht sie gar unmöglich, sofern das Ziel die gezielte Synthese von Platin(II) 1:1 Komplexen ist. Dieses Problem führte letztlich dazu, dass nach alternativen Platinedukten gesucht wurde, um  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  als Edukt ersetzen zu können. Die Besonderheiten bei Einsatz von Tetrachloroplatinat(II) mit cyclischen, potentiell facial koordinierenden Liganden werden in einem gesonderten Kapitel näher beleuchtet und aufgeklärt, sodass an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird. Es konnte zuvor bereits qualitativ gezeigt werden, dass  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  mit entsprechenden Reduktionsmitteln vollständig zu dem entsprechenden dissymmetrischen Platin(II)-Komplex reduziert werden kann. Dies konnte sowohl mit elementarem Zn in 0.1 M DCl als auch mit Dinatriumascorbat demonstriert werden<sup>[13]</sup>. Somit wurde die potentielle Realisierbarkeit einer solchen Methode für die Synthese von Platin(II) 1:1 Komplexen aufgezeigt, die in der hier vorliegenden Arbeit fortgeführt, verfeinert und zum Gebrauch für die Synthese solcher Komplexe ausgearbeitet werden konnte.

Der besondere Reiz dieses Syntheseweges ist die Verwendung von (zuvor isolierten) Platin(IV) 1:1 Komplexen. Da diese Komplexe, wie im Kapitel zuvor beschrieben, sehr gut zugänglich sind, stellen sie die - mit Abstand - besten Kandidaten für Platinedukte dar, die zu Zwecken der Synthese von Platin(II) 1:1 Komplexen verwendet werden können. Die hier vorgestellte Methode erlaubt es entsprechende Komplexe quantitativ aus ihren Platin(IV)-Edukten herzustellen und mittels einer standardisierten Prozedur in einem hohen Reinheitsgrad zu isolieren. Nebenreaktionen werden völlig unterdrückt, sodass ausschließlich Platin(II) 1:1 Komplexe erhalten werden. Der Syntheseweg war bei allen durchgeführten Synthesen mit allen hier eingesetzten Liganden zu 100 % reproduzierbar und stellt eine einzigartige und vor allem neue Syntheseroute zu diesen Komplexen dar.

Im Gegensatz zur Synthese von Platin(IV) 1:1 Komplexen gilt die Syntheseroute für Platin(II) 1:1 Komplexe uneingeschränkt für die Liganden *cis*-dapi, daza, aaz, dazol und tacn. Hierbei wird das Platinedukt in 0.1 M HCl bei 50°C aufgelöst ( $c_{\text{Pt}} \sim 15 - 20 \text{ mM}$ ). Zu dieser Lösung wird

elementares Zink in Pulverform im Überschuss zugegeben, sodass die Reaktionsmischung aufschäumt. Nach 10 minütigem Rühren wird filtriert und über einen Kationenaustauscher eluiert (AAV 1). Die 0.5 M HCl Fraktion enthält den Platin(II) 1:1 Komplex.

$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH-1})\text{Cl}_3]$  ist aufgrund der neutralen Ladung dermaßen schlecht löslich in 0.1 M HCl, dass ein Großteil des Komplexes nicht in Lösung geht. Dies ist allerdings für die Reaktion zu dem entsprechenden Platin(II)-Komplex unproblematisch, da dieser eine bessere Löslichkeit aufweist. Bei Zugabe an elementarem Zink in Pulverform geht die Suspension in Lösung. Die Aufreinigung über den Kationenaustauscher erfolgt ebenso wie bei den restlichen Liganden, allerdings wird der Platin(II)-Komplex aufgrund seiner neutralen Ladung bereits mit  $\text{H}_2\text{O}$  von der Säule gespült.

Zur Sicherstellung, dass durch die Elution über den Kationenaustauscher der entstandene Komplex nicht in irgendeiner Weise eine Reaktion eingeht (Isomerisierung, Dissoziation, ...), wurde für jeden Liganden die Reaktion zuvor in 0.1 M DCl durchgeführt und vor der Aufreinigung über den Kationenaustauscher mittels NMR-Spektren charakterisiert. In allen Fällen zeigten die Komplexe keinerlei Veränderung durch den Aufreinigungsschritt. Ferner wurde dadurch auch klar, dass eine quantitative Reduktion des eingesetzten Platin(IV)-Komplexes erfolgte.

In der Literatur wird auf die leichte Oxidierbarkeit von Platin(II)-Komplexen mit (exklusiv) facial koordinierenden Liganden hingewiesen<sup>[54,56,57]</sup>. In den Anfängen ausgedehnter Studien verschiedener Ligandentypen wurde sogar vermutet, dass dieser Typus Ligand in der Lage sein könnte Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Kationen (beide als typische Vertreter von  $d^8$ -Systemen, die praktisch ausschließlich quadratisch-planar koordiniert werden) zu einer oktaedrischen Koordination zu zwingen. Schwarzenbach und Manohar zeigten allerdings Mitte der 1970er Jahre, dass dies offensichtlich nicht zutrifft und die quadratisch-planare Koordinationssphäre erhalten bleibt, wobei der Ligand nur bi- statt tridentat an das Metallzentrum koordiniert<sup>[72]</sup>. Wie dem auch sei, die Oxidationsempfindlichkeit entsprechender Platin(II)-Komplexe ist in höchstem Maße pH-abhängig. Dies geht soweit, als dass bei geeigneten Bedingungen eine Oxidation von Platin(II) zu Platin(IV) völlig gehemmt ist. Dieses Verhalten war bis dato unbekannt und offenbar auch nie wirklich in Betracht gezogen worden. Diesem Thema wird sich im Zuge der Beschreibung der 1:1 Komplexe intensiv an späterer Stelle gewidmet. Jedenfalls zeigt sich, dass in stark sauren pH-Bereichen ( $\text{pH} = 1$ ) Platin(II)-Komplexe nahezu völlig inert gegenüber der Oxidation hin zu Platin(IV)-Komplexen sind. Dies erklärt auch die Tatsache, dass nach der

Synthese entsprechender Platin(II)-Komplexe und nachfolgender Aufarbeitung unter stark sauren Bedingungen, niemals eine Oxidation der Produkte beobachtet werden konnte. Aus synthetischer Sicht ist dies natürlich eine enorm wertvolle Konstellation. Mit sehr einfachen Mitteln kann die niedrige Oxidationsstufe +II somit höchst effektiv konserviert werden. Dadurch ergibt sich erst die Möglichkeit diesen Typus Komplex in Mengen herstellen zu können, die für eine adäquate Analyse ausreichend sind. Mehr noch, die Synthese der Platin(II)-Komplexe erfolgt quantitativ ohne die Bildung jeglicher Nebenprodukte und ist in höchstem Maße reproduzierbar, da eine Isolierung nicht mehr von der Kristallisation des Produktes abhängig ist.

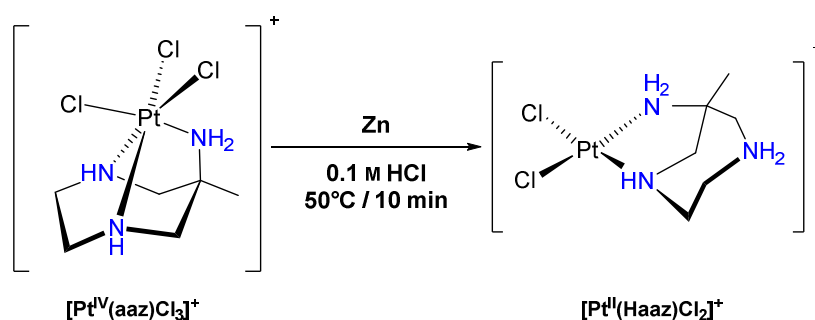


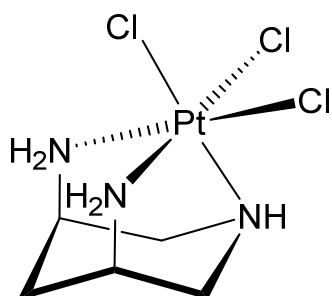
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M HCl mittels Zn Pulver.

Ferner bedingt die stark saure Umgebung, dass nach der Ausbildung der quadratisch-planaren Koordinationssphäre das nicht-kordinierende Amin instantan protoniert wird. Dies hat zur Folge, dass der Komplex eine einfach positive Gesamtladung erhält und somit in Lösung verbleibt und nicht als Feststoff ausfällt. Die Löslichkeit ist wichtig, da i.d.R. nicht alles eingesetzte Zinkpulver vollständig aufgelöst wird und im Anschluss ein Filtrationsschritt erforderlich ist. In Abbildung 47 ist exemplarisch die Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  dargestellt. Je nach Komplex und Ligand können und werden unterschiedliche koordinative Bindungen bei Reduktion gebrochen. Dieser Punkt wird für jeden Liganden separat diskutiert werden.

Da bei Einsatz von Zinkpulver in salzsaurer Lösung dieses unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst (oxidiert) wird, stellt sich auch die Frage, welches Reagenz das eigentlich wirksame Reduktionsmittel ist. Es ist wohlbekannt, dass beim Auflösen von unedlen Metallen in Säuren, noch vor der Bildung von molekularem Wasserstoff, nascierender Wasserstoff entsteht. Dieser stellt eines der stärksten Reduktionsmittel dar, die bekannt sind. Reaktionen von pH-neutralen Lösungen, die Platin(IV) 1:1 Komplexe enthalten, zeigten keinerlei Redoxreaktion durch Zugabe an elementaren Zink in Pulverform. Aus diesem Grund liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem Reduktionsmittel um nascierenden Wasserstoff handelt.

## 2.2.3 Platinkomplexe mit dem Liganden *cis*-dapi

### 2.2.3.1 Strukturaufklärung des Platin(IV)-Komplexes



Der Komplex wurde, in meiner vorangegangenen Arbeit<sup>[13]</sup> zu diesem Thema, synthetisiert und mittels Kristallstrukturanalyse und spektroskopischer Daten charakterisiert. In diesem Abschnitt soll eine ergänzende detaillierte Untersuchung dieses Komplexes in wässriger Lösung durchgeführt werden.  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  wurde nach dem Syntheschema für Platin(IV) 1:1 Komplexe hergestellt.

Durch die Koordination an  $\text{Pt}^{4+}$  wird der Ligand in einer rigiden Konformation stabilisiert. Der Komplex besitzt die Punktgruppe  $C_s$ , in der die Spiegelebene durch das Kohlenstoffatom C1 und das endocyclische Amin verläuft (vgl. Abbildung 48). Aufgrund der im Komplex vorherrschenden Rigidität des Kohlenstoffgrundgerüsts erzeugen sowohl axiale als auch äquatoriale Wasserstoffatome eigene Signale im  $^1\text{H}$ -NMR. Die Zuordnung der H-Atome 1 bis 3 erfolgt ohne Probleme mit Hilfe eines CH-COSY NMR-Spektrums, wobei C2 als einziger Kern mit ausschließlich einem Wasserstoffatom ( $\text{H}^2$ ) eine Kopplung aufweist. Die Integration der Signale bei 2.34 und 2.19 ppm mit jeweils 1 H zeigt weiterhin eindeutig die Zugehörigkeit zu den Kernen  $\text{H}^1$ .  $^1\text{H}$ -Kerne, die einen Torsionswinkel nahe  $180^\circ$  einnehmen und vom koordinierten Platinkation nicht mehr als drei Bindungen entfernt sind, weisen eindeutige Kopplungen mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern auf, die sich jeweils als entsprechende Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR manifestieren. Hierzu zählen offensichtlich die Kerne  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^{3,\text{ax}}$  mit jeweiligen  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstanten von 50.2 Hz und 52.2 Hz. Sind die Platinsatelliten bei  $\text{H}^{3,\text{ax}}$  ohne Probleme zu identifizieren, so gestaltet sich die Situation bei  $\text{H}^2$  etwas komplizierter. Hier verhält es sich so, dass die Kerne  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^{3,\text{eq}}$  eine sehr ähnliche chemische Verschiebung aufweisen und somit beide Signale teilweise ineinander laufen. So befindet sich bei  $\text{H}^2$  ein  $^{195}\text{Pt}$ -Satellit unter dem Signal von  $\text{H}^{3,\text{eq}}$ . Dies ist auch aus der Integration beider Signale eindeutig ersichtlich. Die Zuordnung der axial und äquatorial ständigen Kerne  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$  erfolgt sowohl durch die Beobachtung von Kopplungen im HH-COSY NMR-Spektrum als auch durch die Tatsache, dass eine starke  $^1\text{H}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplung v.a. für solche Kerne beobachtet wird, die einen Torsionswinkel nahe  $180^\circ$  besitzen. Für ersteren Fall wird im HH-COSY eine W-Kopplung zwischen den beiden Kernen  $\text{H}^{1,\text{eq}}$  und  $\text{H}^{3,\text{eq}}$  beobachtet. Die Ausbildung des Dacheffekts lässt zudem eine weitere direkte Zuordnung von  $\text{H}^{1,\text{ax}}$  zu, auch deshalb, da für diesen Kern keine Platinkopplung zu beobachten ist.

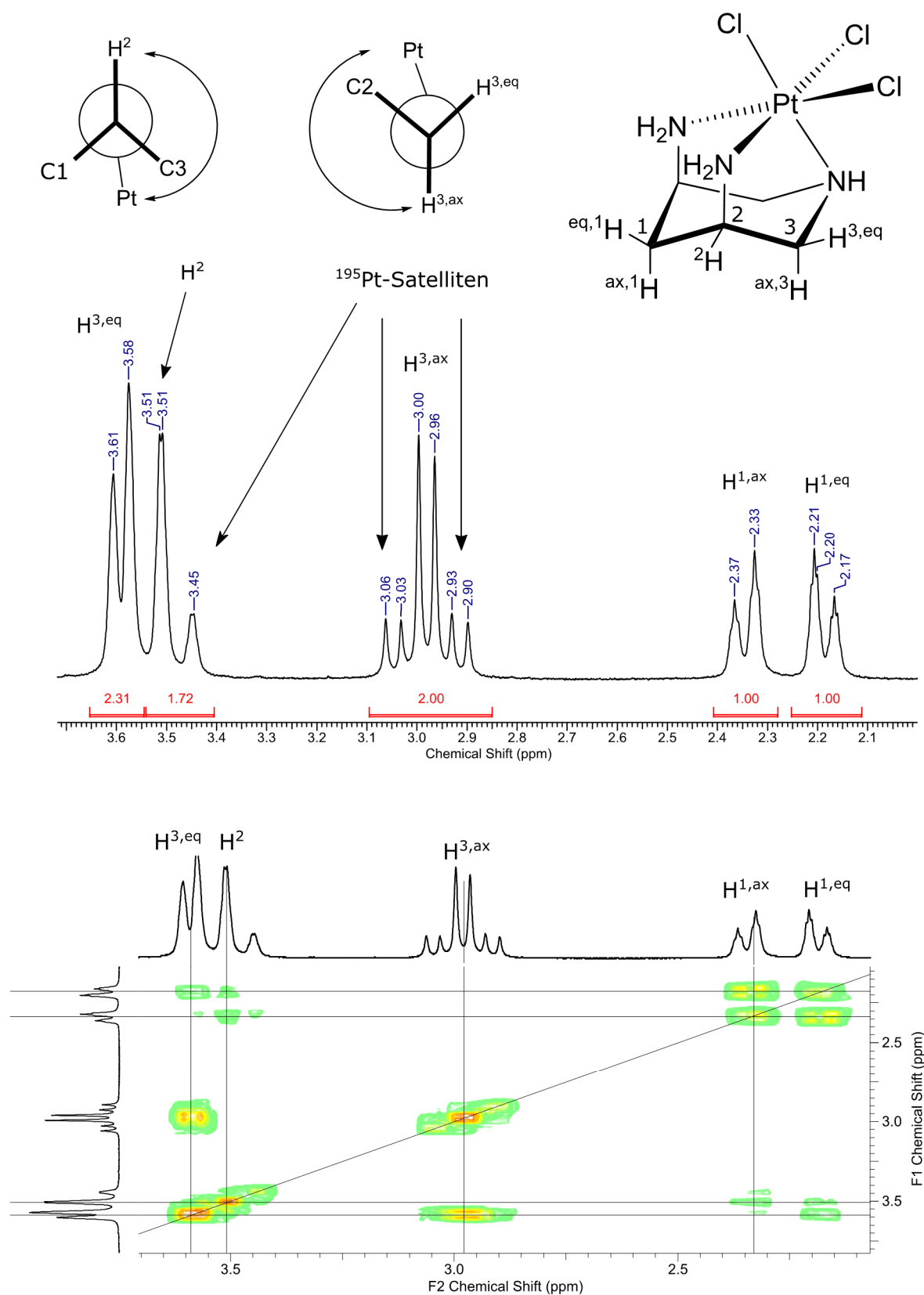


Abbildung 48:  $^1\text{H}$ - und HH-COSY NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Die eingezeichneten stereographischen Projektionen sollen die Kopplung entsprechender  $^1\text{H}$ -Kerne mit  $^{195}\text{Pt}$  durch die Doppelpfeile verdeutlichen. Referenz: Na-TMSP.



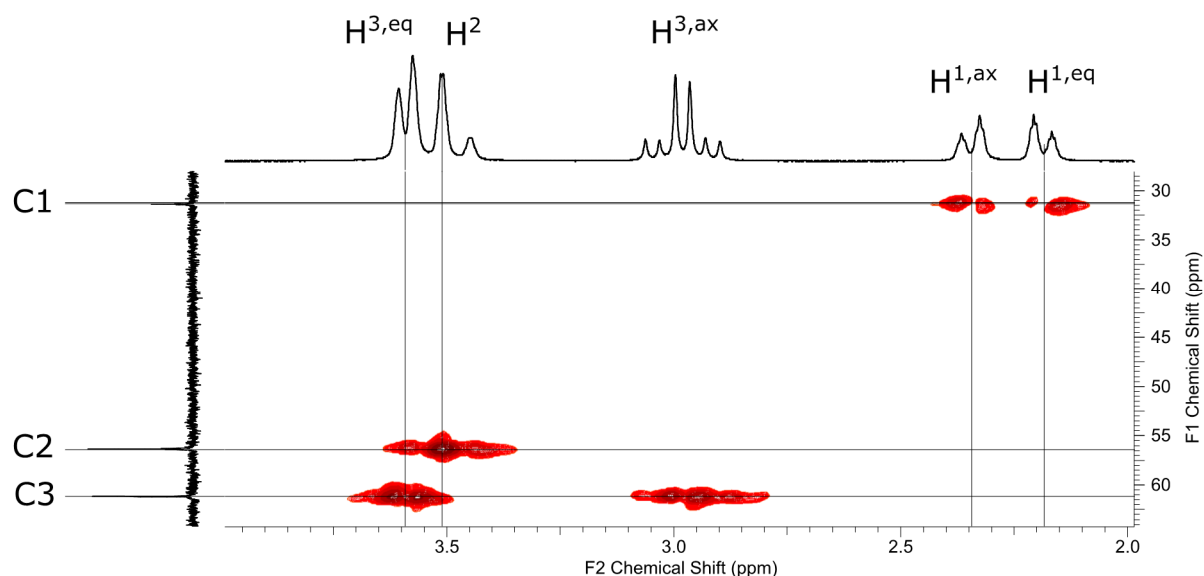


Abbildung 49: CH-COSY NMR-Spektrum von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP.

Die Beobachtung dieser Kopplung für die Kerne  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^{3,\text{ax}}$  deckt sich zudem mit den Torsionswinkeln, die in der Kristallstruktur für diesen Komplex respektive zu  $167^\circ$  und  $164^\circ$  gefunden werden. Dies legt nahe, dass für den Fall der  $^3\text{J}(\text{H}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung die Beziehung nach Karplus gilt. Der Umstand, dass weder für den axial ständigen noch äquatorial ständigen Kern  $\text{H}^1$  eine Kopplung zu  $^{195}\text{Pt}$  beobachtet wird, lässt den Schluss zu, dass die  $^4\text{J}(\text{H}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung dermaßen klein ausfällt, dass sie im  $^1\text{H}$ -NMR nicht zu sehen ist. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR Spektrum zeigt für diesen Komplex zudem genau eine Resonanz an (s. Experimenteller Teil und Spektrenanhang).

### 2.2.3.2 Strukturaufklärung der Platin(II)-Komplexe

Der Ligand *cis*-dapi besitzt per se die Punktgruppe  $C_s$  und zwar unabhängig davon, ob die exocyclischen Amine äquatorial oder axial (wie bei der Koordination an  $Pt^{4+}$ ) angeordnet sind. Dies führt bei der Komplexbildung mit  $Pt^{2+}$  zu einer Situation, in der mehrere Isomere im Sinne von Bindungsisomeren gebildet werden können. Bei einem Bruch der Bindung  $Pt-N_{endo}$  resultiert ein  $C_s$  symmetrischer Komplex  $C_s-[Pt^{II}(cis-Hdapi)Cl_2]^+$ , der prinzipiell als Verwandter des als precursor eingesetzten Platin(IV)-Komplexes angesehen werden kann. Aufgrund der im Platin(II)-Komplex vorhandenen Spiegelebene ist dieses Isomer achiral. Wird hingegen eine  $Pt-N_{endo}$  Bindung bei Reduktion gelöst, so resultiert ein asymmetrischer Platin(II)-Komplex  $C_1-[Pt^{II}(cis-Hdapi)Cl_2]^+$  (Punktgruppe  $C_1$ ). Da die hier durchgeführte Reduktion nicht enantioselektiv erfolgt, müssen sich beide Enantiomere zu gleichen Anteilen ausbilden (Racemat).

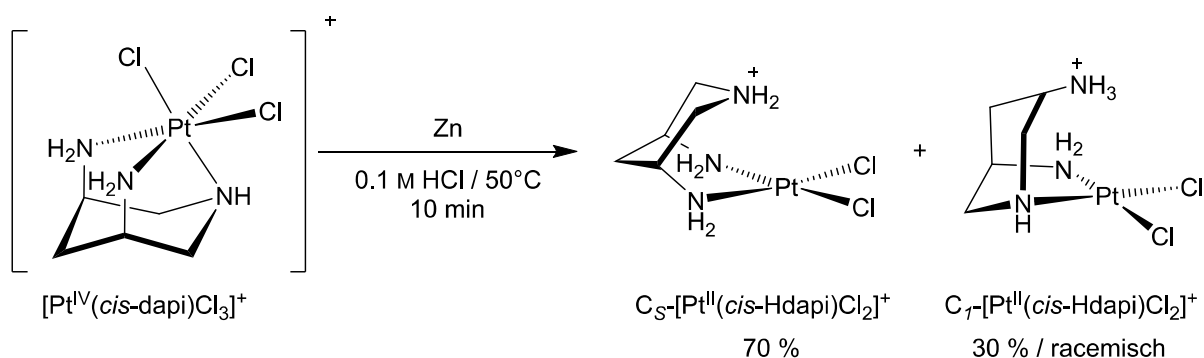


Abbildung 50: Produktbildung bei Reduktion von  $[Pt^{IV}(cis-dapi)Cl_3]^+$  mit Zn in 0.1 M HCl. Es bildet sich als Hauptprodukt zu 70 % das achirale  $C_s$ -Isomer, zu 30 % entsteht ein racemisches Gemisch des chiralen Platin(II)-Komplexes.

In der Tat wird die Bildung beider Diastereomere bei der Reduktion von  $[Pt^{IV}(cis-dapi)Cl_3]^+$  beobachtet (s. Abbildung 50). Dies geht sowohl aus den acht Signalen im  $^{13}C$ -NMR Spektrum ( $C_s$ : Drei Signale;  $C_1$ : Fünf Signale) als auch aus dem  $^1H$ -NMR hervor. Die  $C_1$ -symmetrischen Isomere machen einen maximalen Anteil von 30 % an der Mischung der Isomere aus, unabhängig davon, wie oft die Reaktion wiederholt worden ist. Besonders interessant ist der Umstand, dass im  $^1H$ -NMR Spektrum die  $^3J(^1H, ^{195}Pt)$  Kopplung nur sehr schwach und nur für den  $H^2$ -Kern des symmetrischen Platin(II)-Komplexes zu detektieren ist. Die enantiotopen  $^1H$ -Kerne der chiralen Isomere besitzen zur Ermittlung einer solchen Kopplung (i) ein zu schwaches Signal:Rausch Verhältnis und (ii) viele dieser Signale fallen mit den, dazu im Vergleich großen, Resonanzen des Hauptisomers zusammen, um  $^{195}Pt$ -Satelliten zuordnen zu können. Trotzdem kann eine Zuordnung der Signale im  $^1H$ -NMR Spektrum unter Zuhilfenahme von HH- und CH-COSY-Spektren zu den jeweiligen Komplexen eindeutig erfolgen.

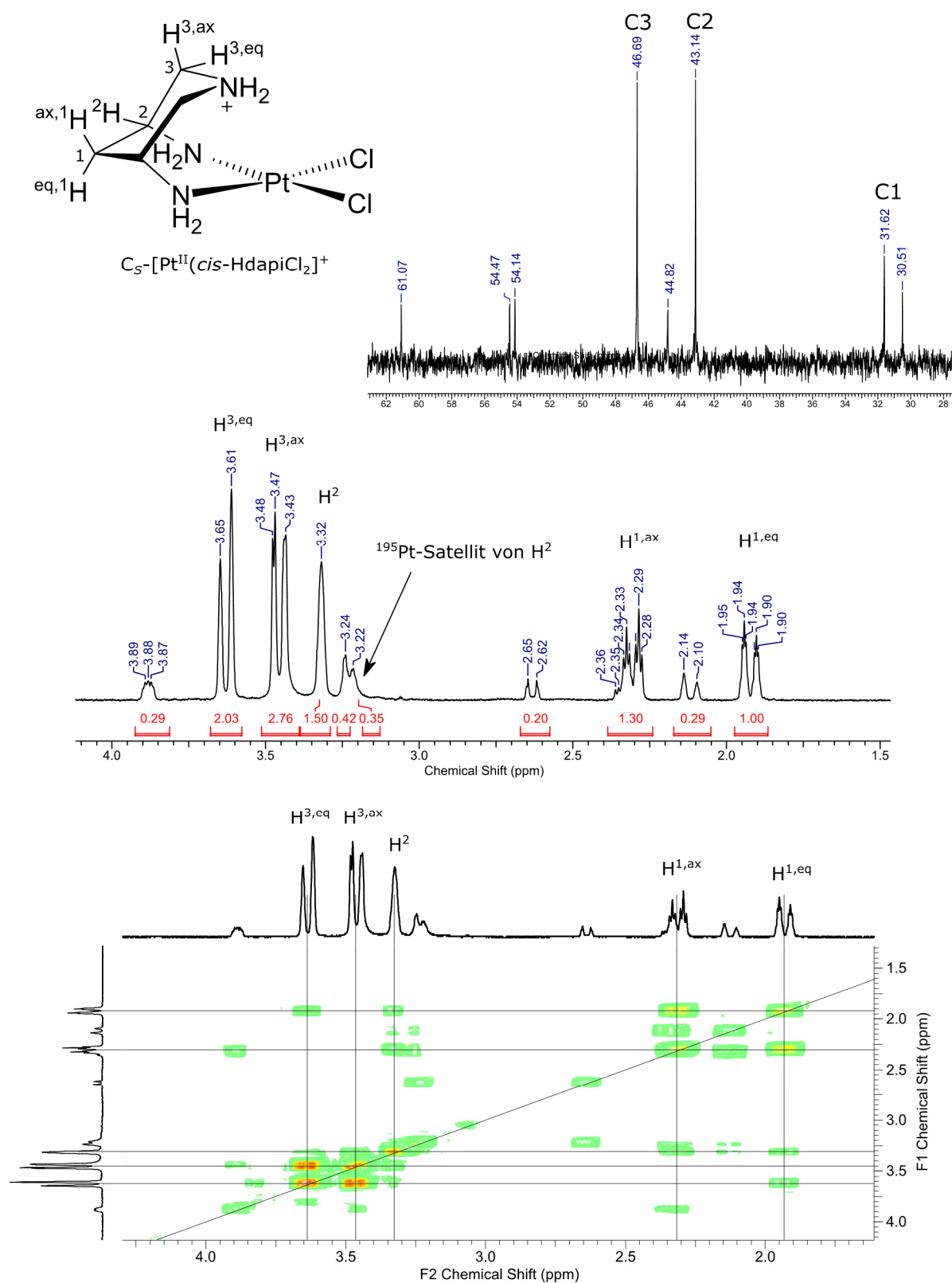


Abbildung 51: Zuordnung der Resonanzen in NMR-Spektren von  $[Pt^{II}(cis-Hdapi)Cl_2]^+$  in 0.1 M DCl. Signale geringerer Intensität gehören zu dem racemischen Gemisch der asymmetrischen Platin(II)-Komplexe. Referenz: Na-TMSP.

Generell fällt auf, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des symmetrischen Platin(II)-Komplexes – mit Ausnahme der deutlich schwerer zuzuordnenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten - eine sehr große Ähnlichkeit zu dem Platin(IV)-Pendant aufweist. So ist im HH-COSY eine W-Kopplung zwischen den beiden äquatorial ständigen Protonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^3$  eindeutig zu erkennen. Die Kerne  $\text{H}^1$  weisen zudem von den restlichen Wasserstoffatomen deutlich abgegrenzte chemische Verschiebungen mit dazugehörigem Dacheffekt auf. Des Weiteren weist  $\text{H}^{1,\text{ax}}$  aufgrund der Kopplung mit  $\text{H}^{1,\text{eq}}$  und  $\text{H}^2$  ein dt Kopplungsmuster auf ( $^2J = 15.8 \text{ Hz}$ ;  $^3J = 4 \text{ Hz}$ ), wohingegen - bedingt durch die zusätzliche W-Kopplung - bei  $\text{H}^{1,\text{eq}}$  ein dtt Kopplungsmuster auftritt ( $^2J = 15.8 \text{ Hz}$ ;  $^3J = 4 \text{ Hz}$ ;  $^4J = 2.4 \text{ Hz}$ ), welches allerdings schwach aufgelöst ist, sodass eine solche Zuordnung bereits grenzwertig ist.

Das axial ständige  $\text{H}^{3,\text{ax}}$  kann ohne weiteres per Ausschlussprinzip aus einem CH-korrelierten Spektrum zugeordnet werden, da dieses im HH-COSY keine Fernkopplung zu  $\text{H}^1$  Kernen an den Tag legt. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung ist allerdings etwas unübersichtlich, da hier ebenfalls Signale des  $\text{C}_1$ -Isomers auftreten. Verkompliziert wird das Spektrum zudem durch den Umstand, dass der Kern  $\text{H}^2$  ganz offensichtlich eine  $^3J$ -Kopplung zu  $^{195}\text{Pt}$  zeigt. Dies ist spätestens nach Inspektion der Integration des Signals bei 3.32 ppm ersichtlich, da hier die Integration der Fläche nur 1.5H ergibt und sich folglich die restliche dazugehörige Fläche unter den entsprechenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten verbirgt, die beiderseits das Hauptsignal flankieren und mit  $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) \sim 46.7 \text{ Hz}$  angegeben werden kann. Die Bestimmung dieser Kopplungskonstante wird weiterhin dadurch erschwert, dass zu beiden Seiten des Hauptsignals  $\text{H}^2$  andere Kerne ihre Resonanzen besitzen und somit nur ein ungefährender Wert angegeben werden kann. Eine adäquate Zuordnung der aus dem  $\text{C}_1$ -symmetrischen Platin(II)-Komplex stammenden Signale zu den einzelnen Kernen ist aufgrund der geringen Intensität und der teilweisen Überlagerung der Signale mit jenen aus dem  $\text{C}_s$ -symmetrischen Platin(II)-Komplex nicht möglich. Allerdings können die Resonanzen aus dem der  $^{13}\text{C}$ -Kerne eindeutig dem chiralen Komplex per Ausschlussprinzip zugeordnet werden (s. Abbildung 51).

Die in Abbildung 51 gezeichnete Molekülstruktur von  $\text{C}_s\text{-[Pt}^{\text{II}}(\text{cis-Hdapi})\text{Cl}_2]^+$  ist bewusst in der dargestellten Konformation gezeichnet, in der das protonierte endocyclische Amin nicht von der z-Achse des Platin(II)-Kations weg, sondern zur apicalen Position zeigt. Dies ist auf die Konformation des Ligandengrundgerüsts zurückzuführen, welches bei Koordination über beide exocyclischen Amine eingenommen wird.

Dabei nimmt das Piperidin-Grundgerüst des Liganden eine Sesselkonformation ein, in der das protonierte endocyclische Amin zwangsläufig in Richtung Platin(II)-Kationen gerichtet ist. Würde das protonierte, nicht-koordinierende Amin hingegen weg von der z-Achse des quadratisch-planar koordinierten Platin(II)-Kations zeigen, so nähme das Piperidin-Gerüst eine energetisch ungünstigere Wannenform an. Gestützt wird diese Annahme durch zwei von Manohar und Schwarzenbach publizierte Kristallstrukturen des Liganden dapi mit Palladium(II) im Verhältnis M:L = 1:2, in denen der Ligand über seine beiden exocyclischen Amine an  $\text{Pd}^{2+}$  koordiniert<sup>[72,73]</sup>. In einem Komplex liegen beide nicht-koordinierenden endocyclischen Amine protoniert vor und im anderen Fall sind diese protoniert. Unabhängig davon, ob es sich um die protonierte oder nicht-protonierte Form handelt, finden die Autoren in den Kristallstrukturen, dass das Piperidin-Grundgerüst in einer Sesselkonformation vorliegt und somit das nicht-koordinierende Amin in Richtung Metallzentrum gerichtet ist.

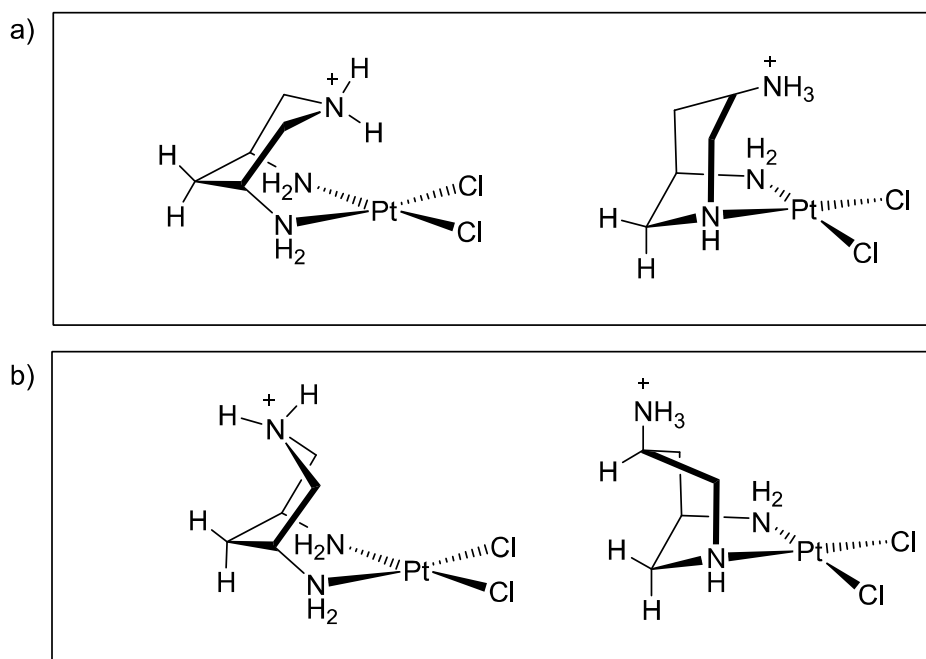


Abbildung 52: Denkbare konformere Formen der diastereomeren  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{cis-Hdapi})\text{Cl}_2]^+$  Komplexe. a) Wahrscheinlichste konformere Formen beider Diastereomere in Lösung, in welcher der Ligand eine Sesselkonformation ausbildet. b) Ungünstige und wahrscheinlich disfavorisierte konformere Formen der beiden diastereomeren Komplexe in Lösung.

Ob es sich bei einer solchen Annäherung zwischen aminischem Proton und dem Metallzentrum um eine agostische Wechselwirkung handelt, ist nicht eindeutig zu klären, jedoch spricht vieles dafür, dass die Stellung des nicht-koordinierenden Amins eine Folge der Einnahme einer günstigen Sesselkonformation des Ligandengerüsts ist.

Der gleiche argumentative Weg kann bei der Ableitung der Molekülstruktur von  $C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> beschrieben werden. In Lösung sollte somit eine Konformation des Platin(II)-Komplexes vorzufinden sein, in der das Piperidin-Grundgerüst ebenfalls in einer Sesselkonformation vorliegt und somit das nicht-koordinierende, protonierte, exocyclische Amin hin zu dem Platin(II)-Kation gerichtet ist.

Im Zuge der Strukturaufklärung der beiden Platin(II)-*cis*-dapi-Komplexe konnten Einkristalle der in Lösung vorliegenden minor-species  $C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> gewonnen werden. Beide enantiomeren Formen kristallisieren racemisch in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c ( $R_1 = 5.07\%$ ;  $wR_2 = 13.80\%$ ). Die asymmetrische Einheit besteht aus beiden Enantiomeren sowie zwei Chloridionen und drei Wassermolekülen. Die beiden Chloridionen (nicht-koordinierend) sind zum Ausgleich der Ladungsbilanz nötig und indizieren eindeutig die protonierte Form des nicht-koordinierendenamins in der Molekülstruktur.

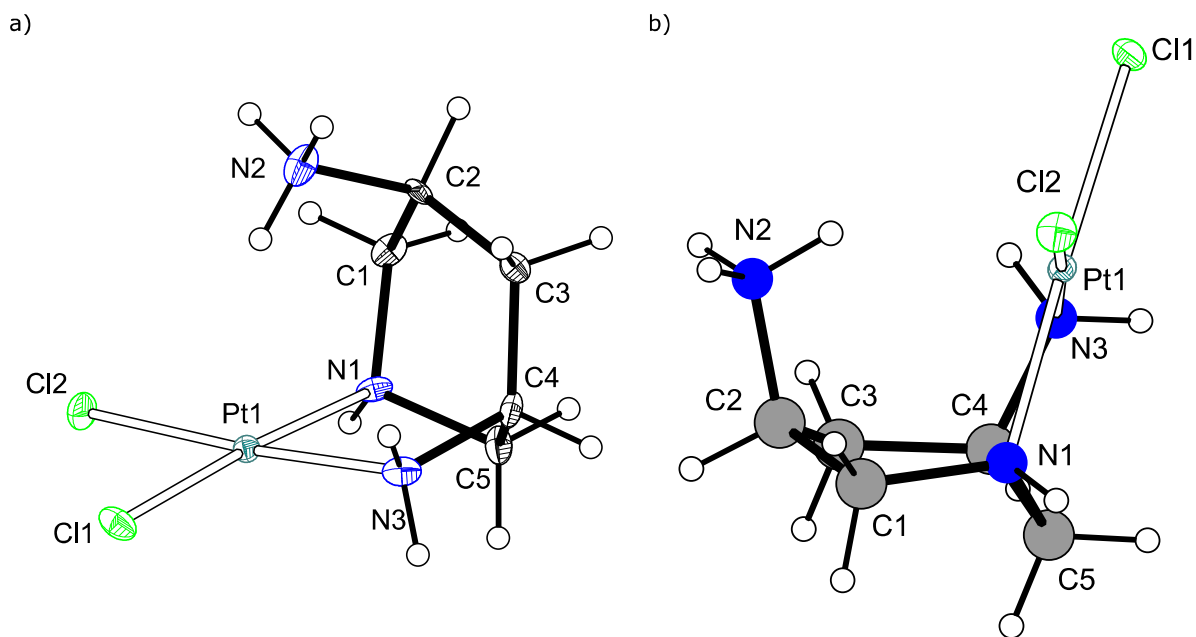


Abbildung 53: Molekülstruktur einer enantiomeren Form von  $C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in zwei verschiedenen Darstellungen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugel mit einem beliebig gewählten Radius dargestellt. a) Darstellung mit Hauptaugenmerk auf die Stellung des nicht-koordinierenden, protoniertenamins hin zum Platin(II)-Kation. b) Darstellung des gleichen Enantiomers mit Perspektive auf das Piperidin-Grundgerüst, welches eine Sesselkonformation aufweist. Zur besseren Darstellung der Konformation des Liganden wurde eine andere Kolorierung und eine isotrope Darstellung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome gewählt.

Die Struktur (s. Abbildung 53) kann auf den ersten Blick den Anschein erwecken, dass das Stickstoff Atom N2 eine koordinative Bindung hin zu Pt<sup>2+</sup> ausbildet. Dies wäre allerdings höchst unwahrscheinlich, da somit eine quadratisch-pyramidale Koordination des Platin(II)-

Kations vorliegen würde. Ein Vergleich mit den Bindungslängen der „echten“ koordinativen Bindungen Pt1-N1 (2.048(9) Å) und Pt1-N3 (2.024(9) Å) zeigt, dass es sich bei Pt1-N2 (3.131(9) Å) um keine Bindung handelt. Somit hat auch die Behandlung der Wasserstoffatome an Atom N2 durch Einsatz eines „constraint“ im Prozess der Verfeinerung (HFIX 137) mit drei H-Atomen ihre Berechtigung. Sonstige Bindungsparameter und -winkel befinden sich in einem normalen Bereich für eine quadratisch-planare Koordination und zeigen keine Anomalien.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsparameter für eine enantiomere Form von  $C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Pt1-Cl1	2.309(3) Å	Cl1-Pt1-Cl2	94.15(9)°
Pt1-Cl2	2.305(2) Å	Cl1-Pt1-N3	91.5(3)°
Pt1-N1	2.048(9) Å	Cl2-Pt1-N1	90.9(2)°
Pt1-N3	2.024(9) Å	N1-Pt1-N3	83.5(4)°

Um die Konformation des Piperidin-Grundgerüsts in einer strikten mathematischen Form zu beschreiben, wurde eine Analyse der Puckering-Parameter nach Cremer und Pople<sup>[22]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde jenes Enantiomer betrachtet, welches das Atom Pt1 in seiner Molekülstruktur enthält. Um ferner die Puckering-Parameter in eine anschauliche Darstellung übersetzen zu können, wurde die Methode nach Boeyens<sup>[74]</sup> angewandt. Dies erfordert zunächst eine klare Definition des zu betrachtenden Sechsrings im Komplex, um letztlich die dort vorherrschende Konformation auch mit den unterschiedlichen theoretischen Konformeren vergleichen zu können (s. Abbildung 54).

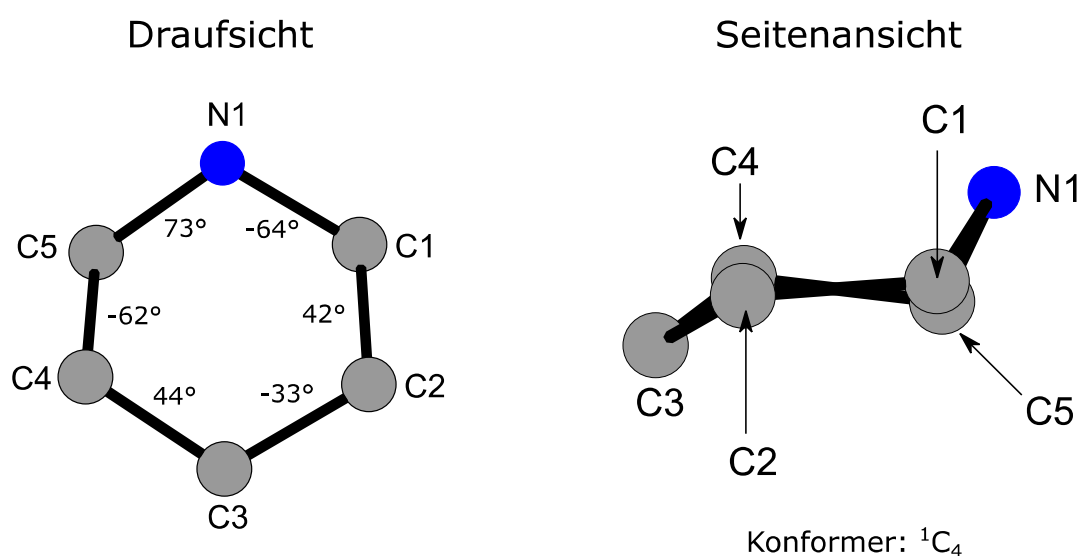


Abbildung 54: Piperidin-Grundgerüst des Liganden *cis*-dapi der Molekülstruktur von  $C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Die Gradangaben zwischen den einzelnen Bindungen entsprechen den endocyclischen Torsionswinkeln.

Ferner sind die Puckering-Parameter abhängig von der Wahl des ersten (Startpunkt) und zweiten Atoms (Drehsinn) des Sechsrings. In hiesigem Fall wird das Atom N1 als Startpunkt und das Atom C1 als zweites Atom gewählt, welches den Drehsinn im Uhrzeigersinn definiert (N1, C1, C2, C3, C4, C5). Somit ergeben sich folgende Parameter:

a) Puckering-Parameter:  $q_2 = 0.26 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.54 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 325^\circ$ .

b) Polar Koordinaten:  $q = 0.60 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 26^\circ$ ;  $\phi = 325^\circ$ .

Diese zeigen eindeutig, dass der koordinierende Ligand zwischen einer Sessel, Halbsessel und einer Briefumschlag Konformation mit einer klaren Tendenz hin zu erstgenannten vorliegt, welche nach Boeyens als  ${}^1C_4$  benannt werden kann (Idealwert:  $\theta = 0^\circ$ ). Dies kann auch ferner durch eine simple Analyse der endocyclischen Torsionswinkel gezeigt werden. Die entsprechenden Werte der Torsionswinkel sind allesamt alternierend (-sc, +sc; sc = syn-clinal), was exklusiv für die Sesselkonformation gilt.

Der beobachtete Umstand, dass bei der Reduktion des Platin(IV) 1:1 Komplexes sowohl der  $C_s$ -symmetrische als auch der asymmetrisch koordinierte Platin(II) 1:1 Komplex entsteht, zeigt, dass sich beide Diastereomere in ihrer thermodynamischen Stabilität nicht derart unterscheiden, dass sich exklusiv nur eine Form in Lösung ausbildet. Jedoch darf angenommen werden, dass das symmetrische Isomer thermodynamisch leicht stabiler zu sein scheint, da es in Lösung als Hauptisomer vorliegt (70 %). Würde die Bildung beider diastereomeren Komplexe gleich wahrscheinlich sein, so müsste in Lösung gerade eine inverse Zusammensetzung der Diastereomeren vorzufinden sein (33 %  $C_s$ -Komplex und 66 %  $C_1$ -Komplex), was - wie gezeigt wurde - nicht der Fall ist. Da sich die Konformation des Liganden in beiden Fällen allerdings in der Sesselkonformation befindet und somit in beiden Fällen eine energetisch günstige Form annimmt, liegt die Ursache für die Diskriminierung freilich an anderer Stelle. Pauly et al.<sup>[4]</sup> zeigten im Zusammenhang mit der Koordinationschemie von *cis*-dapi mit einer Reihe an Übergangsmetallkationen, dass alle  $M-N_{\text{exo}}$  Bindungslängen kürzer sind als die  $M-N_{\text{endo}}$ , was die Autoren einer entsprechenden Ringspannung bei Koordination zuschreiben. Diese Beobachtung deckt sich sowohl mit den hiesigen Befunden als auch mit jenen von Manohar und Schwarzenbach. Sie erklärt auch die bevorzugte Bildung des spiegelsymmetrischen Platin(II)-Komplexes.



### 2.2.3.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Die Untersuchung der redoxchemischen Eigenschaften der *cis*-dapi Komplexe erfolgt im Rahmen einer vergleichenden Studie dreier Ligandtypen in dieser Arbeit, von denen *cis*-dapi einen hiervon repräsentiert. Im Gegensatz zu „klassischen“ cyclovoltammetrischen Untersuchungen gestalteten sich CV-Messung dieser Substanzklasse bei weitem nicht so trivial wie es beispielsweise für  $\text{Co}^{3+/2+}$  Komplexe des Liganden dazol der Fall war. Generell muss dabei natürlich beachtet werden, dass sich im Falle der Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II ( $d^8$ ) und +IV ( $d^6$ ) ebenfalls das Ligandenfeld von quadratisch-planar zu oktaedrisch hin verändert und es sich dabei um einen 2-Elektronenprozess handelt.

Wird der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  bei  $\text{pH} = 4.5$  in einer 0.1 M KCl Lösung gelöst, so resultiert das in Abbildung 55 dargestellte Cyclovoltammogramm. Die Auftragung der (beim 2. scan-Durchlauf gemessenen) kathodischen Peakströme ( $I_{\text{pc}}$ ) gegen die Wurzel der scan-Geschwindigkeit zeigt eine diffusionskontrollierte Reaktion an. Die beiden Peaks bei  $E_{\text{pc}} = -122 \text{ mV}$  und  $E_{\text{pa}} = +371 \text{ mV}$  sind klar miteinander gekoppelt, was insbesondere beim Vergleich des ersten und zweiten scan-Durchlaufs zu sehen ist. Da der eingesetzte Platinkomplex in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, wird beim ersten Durchlauf im positiven Spannungsbereich keine Oxidation beobachtet. Beim Anlegen einer Spannung kleiner 0 V ist ein Reduktionsprozess zu erkennen. Erst nach der Reduktion ist beim zweiten Durchlauf eine oxidative Reaktion zu sehen. Bei diesem Prozess handelt es sich ganz offensichtlich um die Reduktion des eingesetzten Platin(IV)-Komplexes mit anschließender Oxidation. Wird das CV hingegen derart gemessen, dass im ersten Durchlauf direkt bei der Reduktion gestartet wird, so ist direkt im ersten Durchlauf auch eine Oxidation zu detektieren. Bei dem quasi-reversiblen Redoxpaar ( $E_{1/2} = +125 \text{ mV}$ , gegen Ag/AgCl) handelt es sich folglich um den Platin(IV/II)-Komplex. Die Peakseparation  $\Delta E_{\text{p}} = 493 \text{ mV}$  zeigt, dass sich das Redoxpaar nicht „klassisch“ im Sinne einer reversiblen Reaktion verhält, für die bei einem reversiblen 2-Elektronenprozess eine Peakseparation von  $\Delta E = 59/2 \text{ mV} = 29.5 \text{ mV}$  zu erwarten wäre. Dies ist auch verständlich, wenn bedacht wird, dass mit dem Redoxprozess der Platinkomplexe auch die Änderung des Ligandenfeldes einhergeht. Somit ändert sich effektiv die Koordinationsumgebung des jeweiligen Platinkations, wodurch dieses „nicht-klassische“ Verhalten und somit die große Peakseparation zu verstehen sind. Die im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigte Bildung zweier diastereomeren Platin(II)-Komplexe ist im CV nicht zu erkennen, was wahrscheinlich der chemischen Ähnlichkeit beider Isomere geschuldet ist.

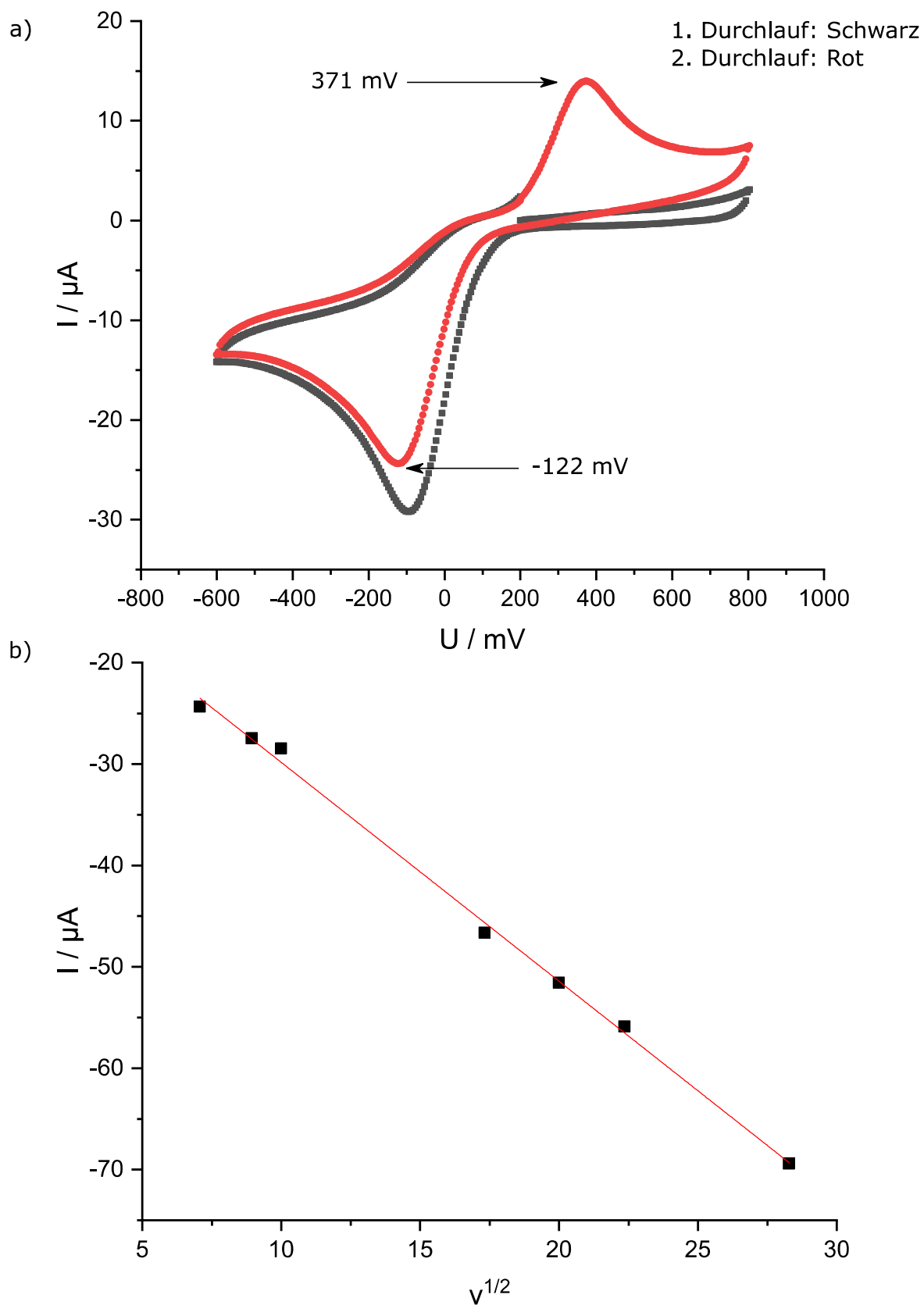


Abbildung 55: a) CV-Diagramm des Redoxpaares  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{cis-dapiCl}_{3/2})]^{+/0}$  bei  $\text{pH} = 4.5$ ,  $0.1 \text{ M KCl}$  und  $50 \text{ mV/s}$ . Die Spannung  $U$  wurde gegen eine  $\text{Ag/AgCl}$ -Referenzelektrode gemessen. b) Darstellung der Regressionsgeraden ( $R^2 = 0.99767$ ) der linearen Abhängigkeit des kathodischen Peakstroms von der Wurzel der scan-Geschwindigkeit ( $I_{\text{pc}} \sim \sqrt{v}$ ) zum Nachweis der diffusionskontrollierten Reaktion.

Die Änderung der Koordinationssphäre/des Ligandenfeldes am Platinkation zieht jedoch weitere Konsequenzen nach sich, was im Folgenden näher betrachtet werden soll.

Die Reduktion des eingesetzten Platin(IV)-Komplexes zur Platin(II)-Spezies geht mit der Dissoziation zweier *trans*-ständigen Donoratomen/Liganden einher. Im umgekehrten Fall, also dem Übergang von quadratisch-planarer hin zu oktaedrischer Koordinationsumgebung, müssen zwei Donoratome/Liganden erneut an das Platin(IV) herangeführt werden. Im Falle des *cis*-dapi Komplexes ist es so, dass bei Reduktion die koordinative Bindung eines der drei koordinierenden N-Donoren aufgelöst wird und ein dazu *trans*-ständiger Chloroligand aus der ersten Koordinationssphäre austritt. Das nicht-koordinierende Amin besitzt natürlich weiterhin basischen Charakter und kann folglich in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung entweder protoniert oder deprotoniert vorliegen. Die Protonierungsstufe ist dabei für die Oxidation des Platin(II)-Komplexes von elementarer Bedeutung. Liegt nämlich das nicht-koordinierende Amin deprotoniert vor, so steht einer Reoxidation zum Platin(IV)-Komplex nichts im Wege und die Oxidation kann (reversibel) ablaufen (s. Abbildung 55). Ist das nicht-koordinierende Amin hingegen protoniert, so kann gezeigt werden, dass eine Oxidation zum Platin(IV)-Komplex vollständig gehemmt wird. Dies resultiert zwangsläufig aus der Tatsache, dass durch die Protonierung das Proton, als Lewissäure, den aminischen Donor schlicht blockiert und keine koordinative Bindung hin zum Platinzentrum ausgebildet werden kann. Somit kann durch eine einfache Einstellung des pH-Wertes die Redoxeneigenschaft des Platin(II)-Komplexes gesteuert werden. Der hierfür erforderliche pH-Wert ist dabei von dem eingesetzten Aminliganden und dessen  $pK_s$ -Werten abhängig (für  $pK_s$ -Werte: s. Tabelle 18, S. 87). Dies kann einfach verstanden werden, wenn eine bidentate Koordination des Liganden an Platin(II) als eine Art Protonierung angesehen wird. Die Definition nach Lewis erlaubt es natürlich das Proton und das  $Pt^{2+}$  Kation (und alle Kationen) als eine Säure anzusehen, sodass eine bidentate Koordination an  $Pt^{2+}$  prinzipiell auch als eine zweifache „Protonierung“ des Liganden durch das Platin(II)-Kation angesehen werden kann. Im Fall der bidentaten Koordination verhält sich das Platin(II)-Kation wie zwei Protonen, die zwei basische Donoratome des Liganden protonieren. In diesem Sinne wird das nicht-koordinierende Amin einen  $pK_s$ -Wert besitzen, der demjenigen des vollständig protonierten Liganden ähnlich, aber nicht gleich ist. Aufgrund der großen Kernladung (des „sauren“ Charakters) des Platin(II)-Kations wird somit der „ $pK_{s,1}$ -Wert“ entsprechend acidifiziert. Folglich liegt der pH-Wert, ab dem die Oxidation des Platin(II)-Komplexes irreversibel gehemmt ist, um den  $pK_{s,1}$ -Wert des Liganden *cis*-dapi herum mit einer Tendenz hin zu saureren Werten. Im Falle von *cis*-dapi sollte dieser pH-Schwellenwert saurer als  $pH = 4.2$  sein.

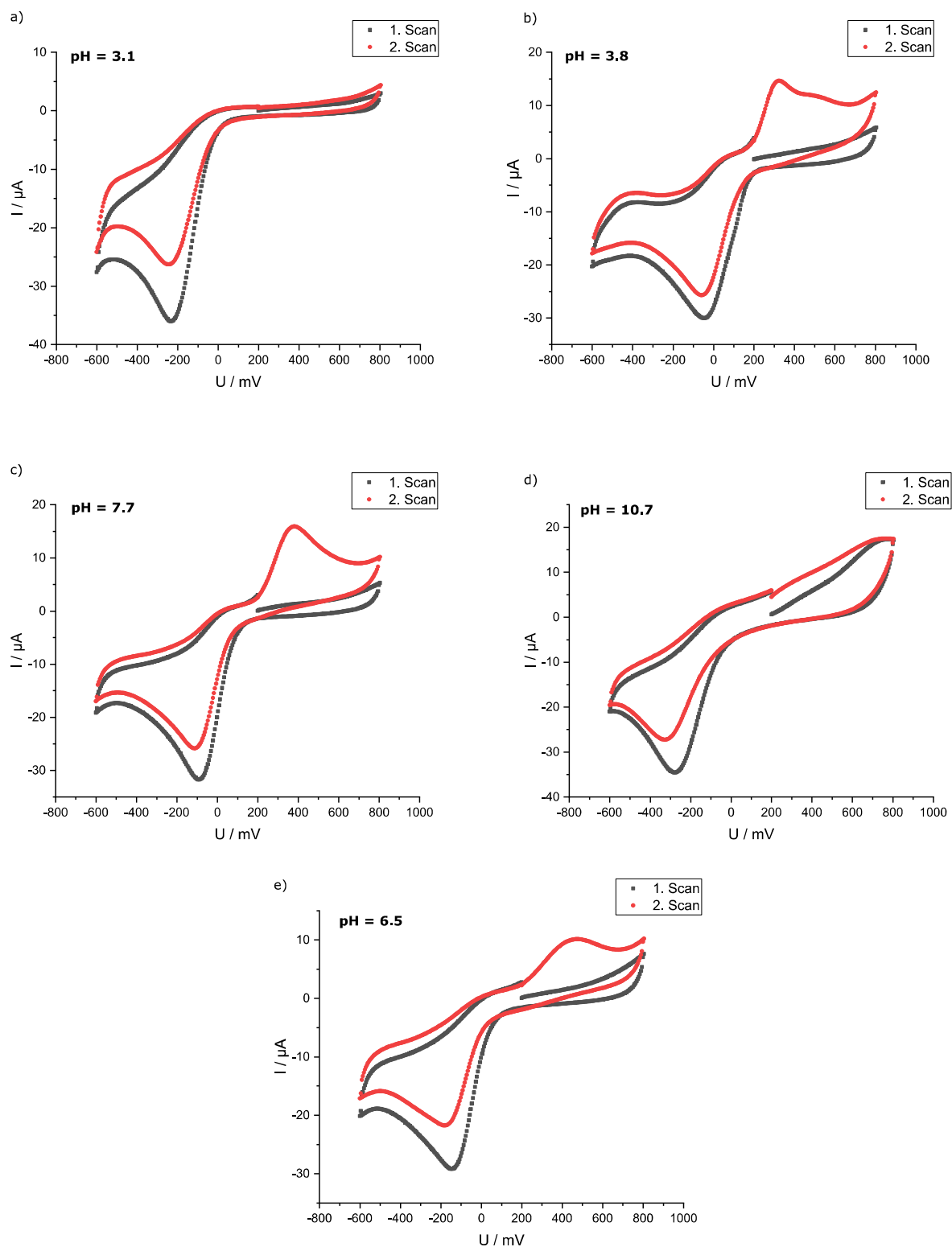


Abbildung 56: CV-Diagramme des gelösten  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  Komplexes in wässriger Lösung bei einer scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s und unterschiedlichen pH-Werten. a)  $\text{pH} = 3.1$ . b)  $\text{pH} = 3.8$ . c)  $\text{pH} = 7.7$ . d)  $\text{pH} = 10.7$ . e)  $\text{pH} = 6.5$ . Alle CV-Diagramme stammen aus einer einzigen Probelösung. Spannungen sind gegen eine Ag/AgCl Elektrode gemessen.

Generell gilt, dass sich der Pufferbereich eines  $pK_s$ -Wertes um  $\pm 1$   $pK$ -Einheit erstreckt. Somit sollte die Hemmung der Oxidation bei einem pH-Wert von 3.2 prinzipiell schon vollständig ausgebildet sein. In der Tat wird genau ein solches Verhalten in wässriger Lösung beobachtet. In Abbildung 56 sind CV-Diagramme der ein und derselben Lösung bei einer konstanten scan-Geschwindigkeit, aber bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Ferner entspricht die Reihenfolge der dargestellten Diagramme (a-e) ebenfalls der Reihenfolge, in welcher der pH-Wert der Probelösung eingestellt worden ist. Als Ausgangsprobelösung diene jene mit  $pH = 4.5$ , welche in Abbildung 55 dargestellt ist. Das CV-Diagramm bei  $pH = 3.1$  zeigt eindeutig, dass sowohl im ersten als auch zweiten scan-Durchlauf keine Oxidation stattfindet und dass lediglich der eingesetzte Platin(IV)-Komplex reduziert wird. Wird der pH allerdings wieder auf  $pH = 3.8$  eingestellt, so ist zu erkennen, dass eine Oxidation wieder stattfindet und bei  $pH = 7.7$  das CV-Diagramm fast das gleiche quasi-reversible Verhalten an den Tag legt wie bei  $pH = 4.5$ . Das irreversible CV-Diagramm bei  $pH = 3.1$  zeigt schlicht die vollständige Protonierung des nicht-kordinierenden Amins an und markiert folglich den Schwellenwert, ab dem die beiden diastereomeren Platin(II)-Komplexe (bei  $25^\circ\text{C}$ ) nicht mehr oxidiert werden können. Dieser Befund deckt sich zudem mit den zuvor ausgeführten Überlegungen bezüglich der Deprotonierungskonstante des nicht-kordinierenden Amins und zeigt, dass durch simple Protonierung des nicht-kordinierenden Donors im Platin(II)-Komplex die Oxidation zum korrespondierenden Platin(IV)-Komplex vollständig gehemmt wird.

Tabelle 21: Parameter der CV-Diagramme einer  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten und einer scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s. Kathodische ( $E_{\text{pc}}$ ) und anodische ( $E_{\text{pa}}$ ) Peakpotentiale gemessen gegen eine Ag/AgCl Elektrode und die dazugehörige Peakseparation. Die Reihenfolge von oben nach unten entspricht der Reihenfolge der Einstellung des pH-Wertes

pH	$E_{\text{pc}} / \text{mV}$	$E_{\text{pa}} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{p}} / \text{mV}$
4.5	-122	+371	493
3.1	-243	-	-
3.8	-57	+326	383
7.7	-112	+381	493
10.7	-327	-	-
6.5	-183	+472	655

Eine Hemmung, aber keine vollständige Unterdrückung, der Oxidation ist ebenfalls im basischen Bereich bei  $pH = 10.7$  zu beobachten. Durch Einstellung eines nahezu neutralen pH-Wertes kann erneut ein Oxidationspeak beobachtet werden, allerdings unterscheidet sich dieses

Diagramm deutlich von jenem bei  $\text{pH} = 7.7$ , das aus einem sauren pH-Bereich auf diesen Wert eingestellt worden ist (s. Tabelle 21). Allgemein unterscheiden sich alle Diagramme bei unterschiedlichen pH-Werten zum Teil deutlich in den Potentialen, bei denen eine Reduktion und Oxidation beobachtet werden kann. Dies ist sicherlich dem eingangs erwähnten Umstand geschuldet, dass die Änderung der Oxidationsstufe des Platinkations von +IV nach +II und umgekehrt immer mit einer Dissoziation respektive Assoziation zweier Liganden einhergeht. So kann bei der Oxidation im zweiten scan-Durchlauf statt eines Chloroliganden ebenfalls ein Wasserligand an die neu zu besetzende Koordinationsstelle eintreten. Je nach pH-Wert können zusätzliche Effekte eine Rolle spielen, wie beispielweise Ligandenaustauschreaktionen von Chlorid gegen Hydroxid in basischen pH-Bereichen. Zudem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass bei CV-Diagrammen die quasi-reversibel ablaufen, also die Oxidation des Platin(II)-Komplexes nicht unterdrückt wird, das nicht-koordinierende Amin deprotoniert vorliegt und folglich der Platin(II)-Komplex eine neutrale Gesamtladung trägt. Jedenfalls scheint die ladungsneutrale Platin(II)-Spezies lange genug in Lösung zu verbleiben, um sie cyclovoltammetrisch untersuchen zu können.

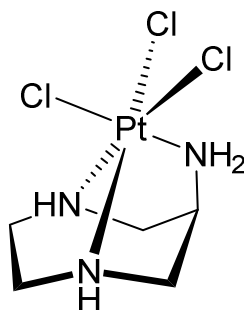
Somit dokumentieren die CV-Diagramme bei unterschiedlichen pH-Werten den Ablauf von diversen Reaktionen an den redoxaktiven Platinkomplexen, die im Einzelnen nicht näher untersucht worden sind. Nichtsdestotrotz liefern die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wertvolle Informationen, was besonders das Redoxverhalten im sauren Medium angeht. Zudem lässt sich mit dieser Methode klar abgrenzen, ab welchem pH-Wert eine Oxidation zum Platin(IV)-Komplex effektiv unterdrückt werden kann.

Vor diesem Hintergrund wird natürlich ebenfalls deutlich, warum die reduktive Synthese der Platin(II)-*cis*-dapi-Komplexe in 0.1 M HCl und ihre Aufarbeitung selbst bei Temperaturen von 60°C so erfolgreich ohne eine Reoxidation abläuft. Durch die Verwendung einer stark sauren Mineralsäurepufferlösung (0.1 M HCl) wird bei der Durchführung der Reduktion des eingesetzten  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  Komplexes instantan der jeweilig entstehende Platin(II)-Komplex am nicht-koordinierenden Amin des Liganden protoniert ( $\text{pH} = 0$ ). Dies erfüllt dabei zwei Zwecke. Zum ersten wird durch dieses Verfahren der gebildete Komplex in Lösung verbleiben, da er die Gesamtladung +I besitzt. Zum zweiten wird durch die simple Protonierung die Oxidationsstufe +II des Platinkations in höchstem Maße stabilisiert, da somit dem Liganden seine Fähigkeit zur facialen Koordination genommen wird und folglich eine Oxidation zum korrespondierenden Platin(IV)-Komplex, selbst bei erhöhter Temperatur und Anwesenheit von Sauerstoff, höchst

effektiv blockiert wird. Diese Blockade kann durch simple pH-Einstellung über den entsprechenden pH-Schwellenwert hinaus aufgehoben werden, sodass die entsprechenden Redoxeigenschaften je nach Bedarf simpel und vor allem reversibel durch Wahl des pH-Wertes gesteuert werden können.

## 2.2.4 Platinkomplexe mit dem Liganden daza

### 2.2.4.1 Strukturaufklärung des Platin(IV)-Komplexes



Der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit nach der eingangs beschriebenen Synthesemethode (AAV 4) für Platin(IV)-Komplexe synthetisiert und in sehr hohen Ausbeuten (bis zu 87 %) isoliert. Der Komplex besitzt eine vergleichsweise gute Löslichkeit in wässriger Lösung und legt eine als gut zu klassifizierende Kristallisationseigenschaften in der Chloridform an den Tag.

Der Komplex besitzt die Punktgruppe  $C_s$  und ist infolgedessen achiral. Bei der Synthese entsteht folglich nur ein Isomer. Die  $C_s$ -Symmetrie wird eindeutig durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt, welches ausschließlich drei Resonanzen des Diazepangrundgerüsts zeigt. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR zeigt ein einziges Signal des Komplexes (s. Experimenteller Teil und Spektrenanhang). Aufgrund der Rigidität des Liganden, welche durch die Komplexbildung erzwungen wird, sind im  $^1\text{H}$ -NMR fünf Signalgruppen zu erkennen, welche den einzelnen axial und äquatorial ständigen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können (Abbildung 57). Die Einnahme einer axialen Position der exocyclischen  $-\text{NH}_2$  Gruppe ist besonders schön am Signal des  $\text{H}^1$ -Kerns zu erkennen, der im Komplex ein schlecht aufgelöstes Signal erzeugt, wohingegen im freien protonierten Liganden ein scharf aufgelöstes tt ( $J = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $J = 3.1 \text{ Hz}$ ) resultiert. Besonders auffallend im  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  sind die deutlich erkennbaren  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten des  $\text{H}^1$ -Kerns mit  $^3J = 51.4 \text{ Hz}$ . Der Torsionswinkel zwischen dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern und dem  $\text{H}^1$ -Atoms beträgt laut Kristallstruktur  $-179^\circ$ . Unter Berücksichtigung der Karplus-Beziehung würde sich für einen solchen Torsionswinkel eine maximal große Kopplungskonstante ergeben. Für die beiden Resonanzen bei 4.15 und 3.88 ppm, die jeweils zwei unterschiedliche  $^1\text{H}$ -Kerne repräsentieren, sind hingegen keinerlei Pt-Satelliten zu beobachten. Für das Multiplett zwischen 3.09 und 2.93 ppm ist eine klare Aussage bezüglich der Anwesenheit von Pt-Satelliten, aufgrund der Anwesenheit der Resonanzen zweier diastereotoper  $^1\text{H}$ -Kerne in einem sehr kleinen ppm-Bereich, nicht eindeutig möglich. Über HH-COSY-Spektren ist es jedoch möglich zu zeigen, dass das Signal bei 3.88 ppm entweder von  $\text{H}^{2,\text{ax}}$  oder  $\text{H}^{2,\text{eq}}$  stammt. Einen Hinweis darauf, dass es sich um das äquatorial ständige  $\text{H}^{2,\text{eq}}$  handeln kann, wird durch eine sehr schwache Kopplung im HH-COSY mit dem Signal bei 4.15 ppm erhalten. Dabei kann es sich um eine W-Kopplung zwischen den beiden Kernen  $\text{H}^{2,\text{eq}}$  (3.88 ppm) und  $\text{H}^{3,\text{eq}}$  (4.15 ppm) handeln.



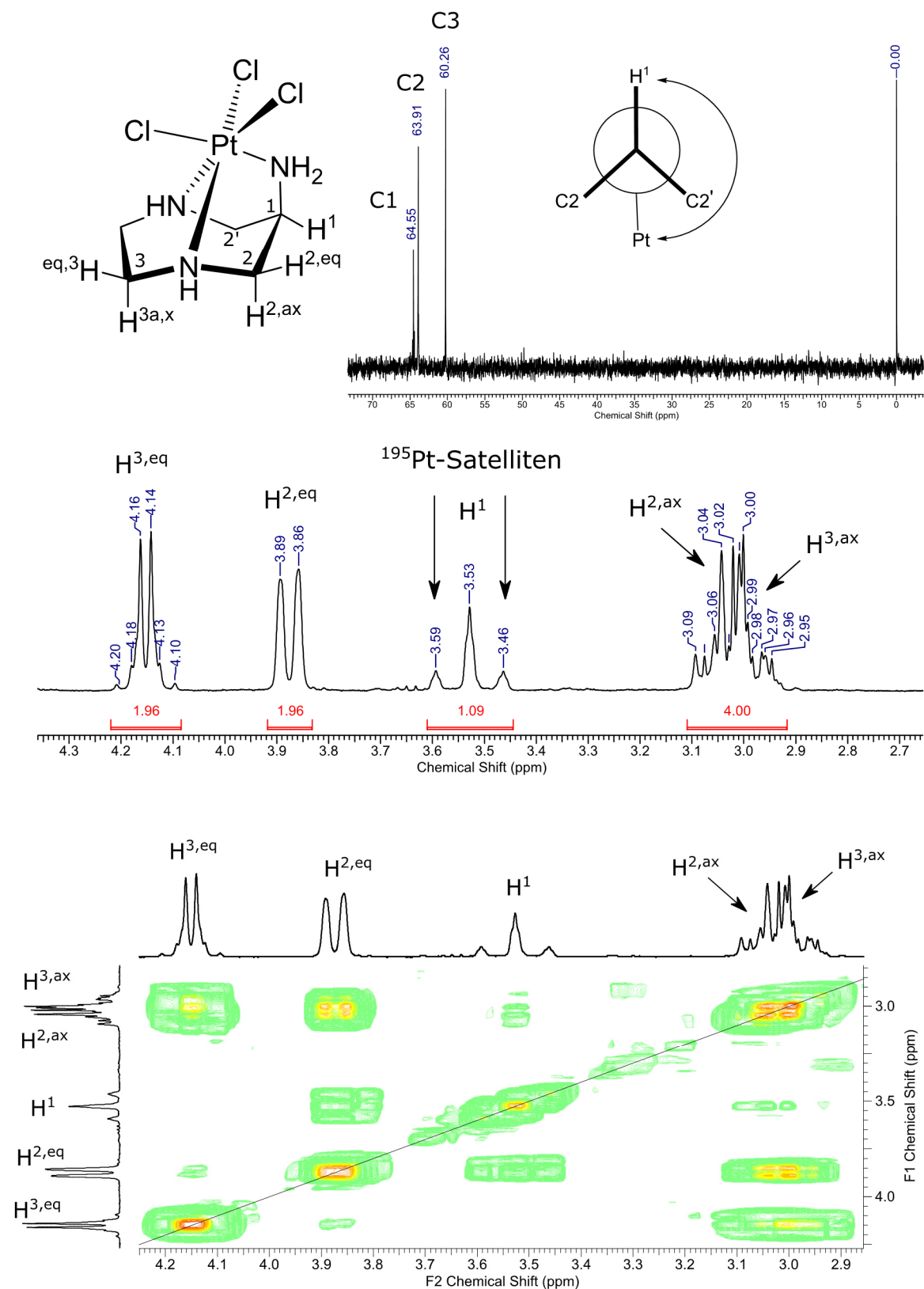


Abbildung 57: NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. Die eingezeichnete stereographische Projektion soll den Torsionswinkel zwischen  $\text{H}^1$  und Pt hervorheben.

Wenn ferner angenommen werden kann, dass Kopplungen der  $^1\text{H}$ -Kerne zu  $^{195}\text{Pt}$  in gleichem Maße der Karplus-Beziehung gehorchen, wie dies beispielsweise bei HH-Kopplungen der Fall ist, so ergibt sich folgende Situation.

Die aus der Kristallstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  bestimmten Torsionswinkel zwischen  $\text{H}^{2,\text{eq}}/\text{Pt}$  und  $\text{H}^{3,\text{eq}}/\text{Pt}$  ergeben sich zu  $96^\circ$  und  $-85^\circ$ , respektive. Hingegen besitzen die Torsionswinkel zwischen  $\text{H}^{2,\text{ax}}/\text{Pt}$  und  $\text{H}^{3,\text{ax}}/\text{Pt}$  Werte von respektive  $-145^\circ$  und  $156^\circ$ . Dies würde erklären, falls die beiden maximal tieffeld verschobenen Signale den äquatorialen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können, warum für diese keine  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten zu beobachten sind, obwohl ausnahmslos alle aliphatischen Wasserstoffatome des Liganden eine  $^3\text{J}$ -Kopplung hin zum Platin(IV)-Kation aufweisen müssten. Der Umstand, dass in einem solchen Fall die Resonanzen von  $\text{H}^{2,\text{ax}}$  und  $\text{H}^{3,\text{ax}}$  derart nahe zusammen liegen, sodass nur noch ein einziger Signalhaufen im Spektrum zu erkennen ist, macht eine eindeutige Lokalisation entsprechender  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten schlicht nicht möglich. Es bleibt aus diesem Grund anzunehmen, dass solche zwar vorhanden, jedoch in der Signalanhäufung verkappt sind.

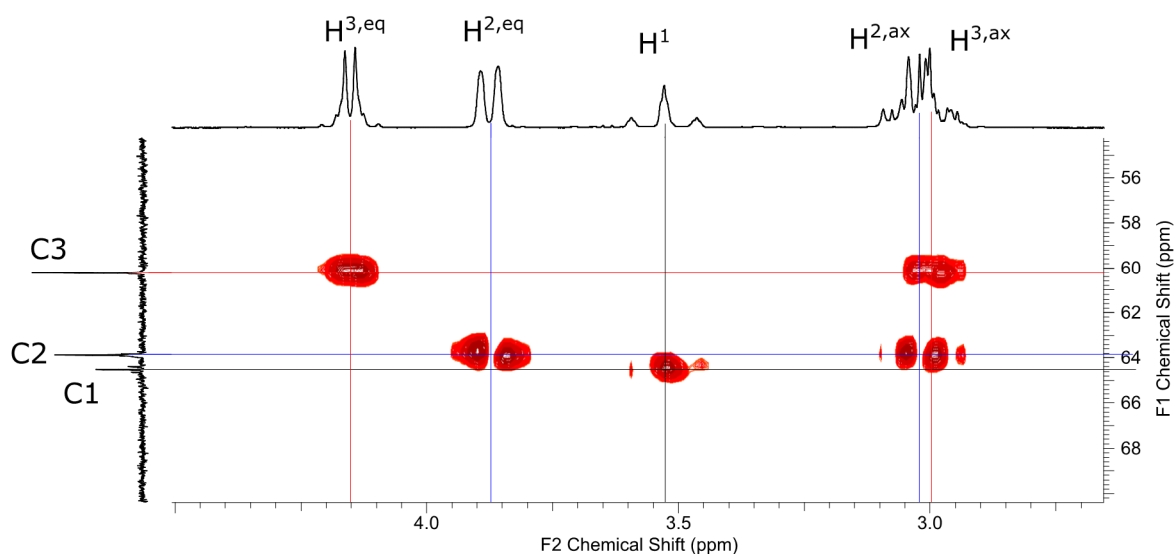


Abbildung 58: CH-COSY von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP.

Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  konnten durch langsames Eindampfen einer salzsauren Lösung erhalten werden (Abbildung 59). Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  ( $R_1 = 2.80\%$ ;  $wR_2 = 6.88\%$ ).

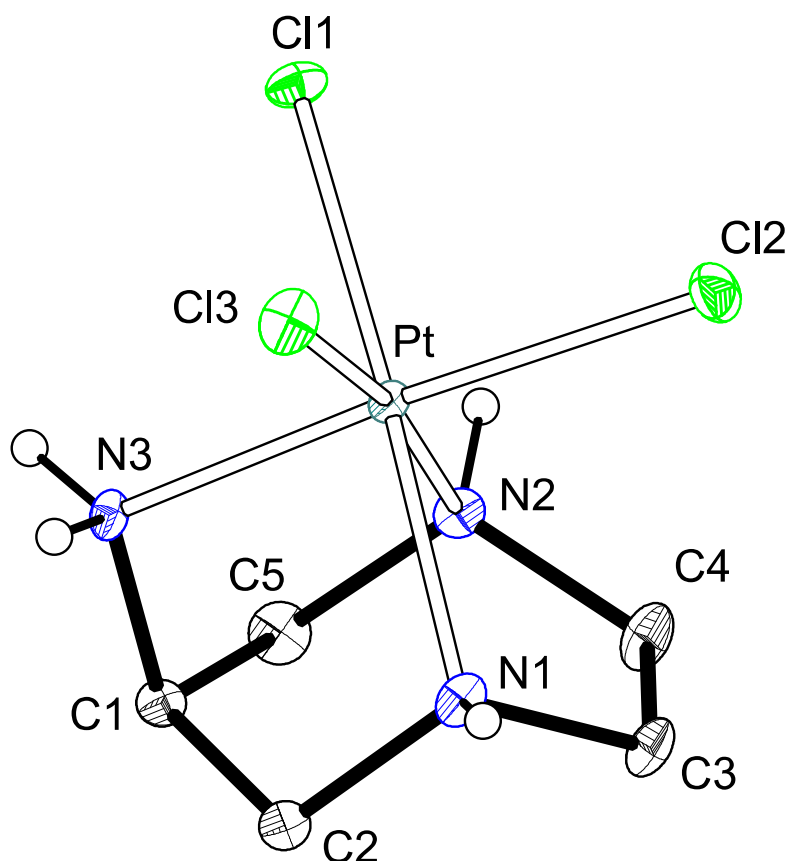


Abbildung 59: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Nicht-aliphatische Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebigem Radius dargestellt.

Die asymmetrische Einheit entspricht dabei der oben genannten Zusammensetzung, sodass kein Atom eine spezielle Lage einnimmt. Daraus ergeben sich entsprechende Unterschiede in unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln, was beispielsweise die Bindungsverhältnisse der beiden endocyclischen Amine zum Platin(IV)-Kation betrifft.

Wie erwartet, bestätigt die Kristallstruktur die in Lösung vorliegenden Koordination des Platin(IV)-Kations durch den Liganden daza. Durch diese wird der Ligand in eine rigide und energiereiche chair-Konformation gezwungen (in Lösung liegt daza in der energiegunstigen twisted-chair Konformation vor). Dies hat zur Folge, dass die Wasserstoffatome an den Positionen C3 und C4 nahezu perfekt ekliptisch stehen (Torsionswinkel N1-C3-C4-N2:  $1.5^\circ$ ). Die Puckering-Parameter (C1, C5, N2, C4, C3, N1, C2) betragen  $q_2 = 0.60 \text{ \AA}$ ,  $q_3 = 0.69 \text{ \AA}$ ,  $\phi_2 = 182^\circ$ ,  $\phi_3 = 0^\circ$  und indizieren eine nahezu perfekte chair-Konformation (Idealwert:  $\phi_2 = 180^\circ$ ,  $\phi_3 = 0^\circ$ ). Die Bindungslängen Pt-N1 ( $2.060(3) \text{ \AA}$ ), Pt-N2 ( $2.071(3) \text{ \AA}$ ) und Pt-N3 ( $2.031(3) \text{ \AA}$ ) liegen in einem angemessenen und typischen Rahmen für diesen Bindungstyp. Ausgewählte Bindungsparameter des Komplexes sind hierfür in Tabelle 22 aufgelistet. Der, im Vergleich zu den endocyclischen N-Pt Bindungen, leicht kürzere Bindungsabstand zwischen dem exocyclischen

Donoratom N3 zu Platin ist der größeren Flexibilität des exocyclischen Donors zuzuschreiben und sollte nicht als thermodynamisch stärkere Metall-Donor-Bindung verstanden werden, da in einem solchen Fall eine genau umgekehrte Bindungssituation vorgefunden werden sollte.

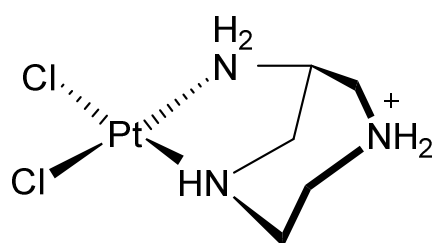
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungsparameter für  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$

Pt-Cl1	2.3138(9)	Cl1-Pt-N3	91.94(8)
Pt-Cl2	2.3174(10)	Cl2-Pt-Cl3	90.44(4)
Pt-Cl3	2.3056(9)	Cl2-Pt-N1	92.96(9)
Pt-N1	2.060(3)	Cl2-Pt-N2	95.01(8)
Pt-N2	2.071(3)	Cl2-Pt-N3	176.25(8)
Pt-N3	2.031(3)	Cl3-Pt-N1	97.72(8)
Cl1-Pt-Cl2	91.82(3)	Cl3-Pt-N2	171.74(9)
Cl1-Pt-Cl3	91.30(3)	Cl3-Pt-N3	89.43(8)
Cl1-Pt-N1	169.75(8)	N1-Pt-N2	75.84(11)
Cl1-Pt-N3	94.72(8)	N1-Pt-N3	83.35(12)
-	-	N2-Pt-N3	84.73(11)

Die eingeschränkte Flexibilität des Liganden, die durch den Diazepangrundkörper vorgegeben ist, spiegelt sich auch beim direkten Vergleich seiner Bindungswinkel und derjenigen der monodentaten Chloroliganden mit dem Platin(IV)-Kation wider. Die N-Pt-N Bindungswinkel zeigen mit Werten von  $83.35(12)^\circ$  und  $84.73(11)^\circ$  für die Winkel  $\text{N}_{\text{exo}}\text{-Pt-N}_{\text{endo}}$  und mit  $75.84(11)^\circ$  für  $\text{N}_{\text{endo}}\text{-Pt-N}_{\text{endo}}$  eine deutlich größere Abweichung von  $90^\circ$ , als dies der Fall für die entsprechenden Cl-Pt-Cl Winkel ist, die mit Werten von  $91.82(3)^\circ$  (Cl1-Pt-Cl2),  $91.30(3)^\circ$  (Cl1-Pt-Cl3) und  $90.44(4)^\circ$  (Cl2-Pt-Cl3) nahezu unverzerrt vorliegen. Hierbei zeigt sich besonders im Winkel zwischen den beiden endocyclischen Aminen und dem Platin(IV)-Kation, dass hauptsächlich der Ligand für die Verzerrung des Koordinationspolyeders verantwortlich ist.

An dieser Stelle sollte nochmals im Besonderen hervorgehoben werden, dass trotz der energiereichen und äußerst ungünstigen chair-Konformation des Liganden im Komplex, dieser im stark sauren Medium bei Rückfluss gebildet wird und ferner unter diesen extremen Bedingungen nicht dissoziiert. Die Komplexbildung wurde hierbei wiederum mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und zeigte nach 2 Tagen eine quantitative Umsetzung zu diesem Komplex als einziges Produkt an.

### 2.2.4.2 Strukturaufklärung des Platin(II)-Komplexes



Durch Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  mittels Zinkpulver in salzsaurer Lösung entsteht der protonierte Platin(II)-Komplex  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$ , der in dieser Arbeit zum ersten Mal synthetisiert und isoliert worden ist. Synthetisiert wird der 1:1 Komplex nach der zuvor beschriebenen standardi-

sierten Syntheseroute (AAV 5). Ausbeuten bewegen sich bei 75 %. Der Komplex zeigt eine gute Löslichkeit in wässrigem Medium und besitzt eine schlechtere Tendenz zur Kristallisation aus wässrigen Lösungen als der korrespondierende Platin(IV)-Komplex. Im Folgenden wird sowohl die Struktur in Lösung als auch im Festkörper aufgeklärt.

Prinzipiell können bei der Reduktion des korrespondierenden Platin(IV)-Komplexes, wie im Falle des  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$ , ebenfalls drei Isomere entstehen, ein Enantiomerenpaar (Punktgruppe  $C_1$ ) und ein dazu diastereomerer, achiraler Komplex (Punktgruppe  $C_s$ ). Tatsächlich wird bei der Synthese jedoch ausschließlich die Bildung der  $C_1$ -Isomere beobachtet. Da die Reduktion des Platin(IV)-Komplexes nicht enantiospezifisch verläuft, muss sich ein Racemat bilden. In den NMR-Spektren sind diese naturgemäß nicht unterscheidbar, liegen jedoch beide im gleichen Verhältnis nebeneinander vor. Zur Bildung des Racemats muss eine der beiden koordinativen Bindungen gebrochen werden, die von den beiden endocyclischen Aminen ausgeht (s. Abbildung 60).



Abbildung 60: Illustration der bei Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M HCl entstehenden Komplexe.

Die Tatsache, dass exklusiv die  $C_1$ -Komplexe gebildet werden, ist bereits bei dem Liganden aaz beobachtet worden<sup>[64]</sup>. Zur Bildung des achiralen Platin(II)-Komplexes müsste, im Falle des Liganden daza, die  $\text{Pt-N}_{\text{exo}}$ -Bindung aufgehoben werden. Resultieren würde durch die Koordination beider endocyclischer Amine eine Konformation des Liganden, in der die aliphatischen Wasserstoffatome der Ethylendiaminbrücke ekliptisch zueinander angeordnet sind. Wie zuvor schon an anderer Stelle angemerkt wurde, handelt es sich bei einer solchen Konformation

um eine energetisch höchst disfavorisierte Form. In labilen Komplexen spiegelt sich dieses Problem v.a. in kleineren Stabilitätskonstanten wider, als ohne Beachtung dieses Effektes anzunehmen wäre. Die Beobachtungen für den Liganden daza legen folglich nahe, dass die Ausbildung der Platin(II)-Komplexe hauptsächlich durch die Vermeidung energetisch ungünstiger Konformationen des Liganden gesteuert wird.

Die Bildung der  $C_1$ -symmetrischen Komplexe ist zweifelsfrei aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erkennen. Die Degradation der Punktgruppe, ausgehend von  $C_s$  bei dem Edukt  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$ , hin zu  $C_1$  bei dem racemischen Gemisch, überführt die einzelnen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne des Liganden daza zu diastereotopen Kernen, die in den jeweiligen Spektren eine eigene Resonanz erzeugen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind folglich fünf Signale zu sehen, die den fünf Kohlenstoffatomen des Diazepangrundkörpers des Liganden daza entsprechen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich, dass alle aliphatischen Wasserstoffatome als eigenständige Signale auftreten, neun an der Zahl. Zusätzliche Informationen werden durch das CH-COSY erlangt, wodurch eindeutig zu erkennen ist, dass es sich um vier Methylen Kohlenstoff-Atome (C2, C3, C4 und C5) und ein monosubstituiertes sekundäres (C1) Kohlenstoffatom handelt (vgl. S. 124).

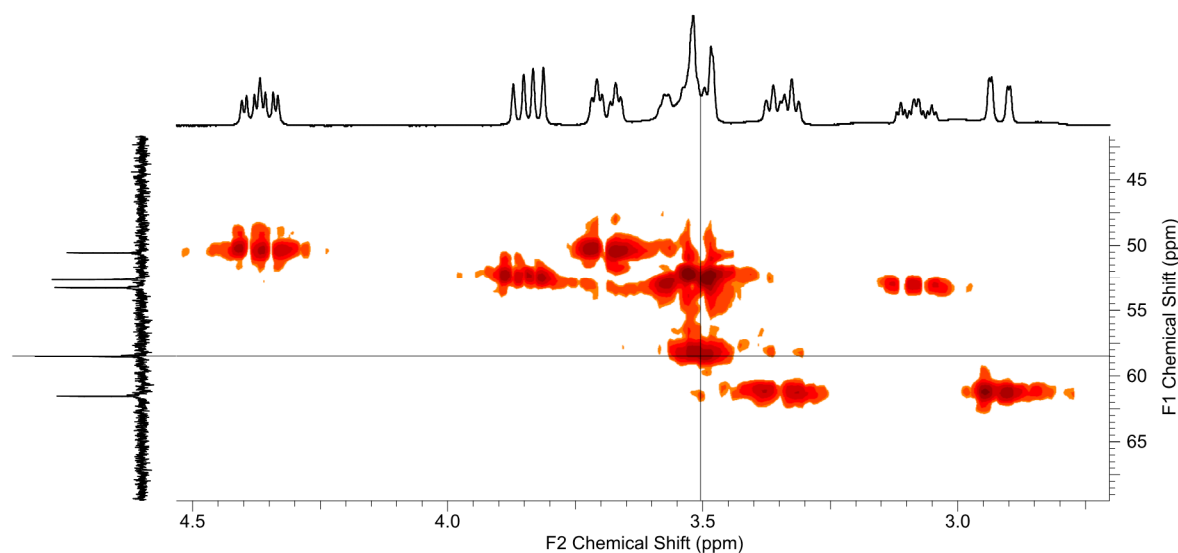


Abbildung 61: CH-COSY von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. Das eingezeichnete Kreuz im Spektrum dient der Orientierung zur eindeutigen Lokalisation des Kohlenstoffatoms C1 mit der exocyclischen Aminogruppe und dem zugehörigen Wasserstoffatom.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale sind derart, dass sechs Signale klar voneinander getrennt sind und ein scharfes Kopplungsmuster an den Tag legen; hingegen besitzen drei Signale derart ähnliche chemische Verschiebungen, dass sie als Multiplett gekennzeichnet werden müssen. Augenscheinlich besitzt das  $^1\text{H}$ -NMR für die sechs gut voneinander getrennten Signale ein verwertbares Aufspaltungsmuster. Dies trägt allerdings, da eine eindeutige Zuweisung der einzelnen aliphatischen Wasserstoffatome nicht möglich ist. Allerdings ist es zumindest möglich aufgrund der Kopplungen des  $^1\text{H}$ -Kerns des C1-Atoms zu bestimmen, welche Signale vom Ethylendiaminfragment und welche Signale vom restlichen Diazepangrundkörper stammen. Es ist auch möglich, die Kopplungsmuster der einzelnen Signale zu bestimmen und Kopplungskonstanten aus ihnen herzuleiten, allerdings zeigt sich, dass keine eindeutigen Schlüsse daraus gezogen werden können (s. Tabelle 23). Eine mögliche Ursache hierfür kann die bei weitem nicht so rigide Konformation des Liganden bei bidentater Koordination an das Platin(II)-Kation sein, als dies beispielsweise bei einer vollständig facialen Koordination an Platin(IV) erreicht wird oder ein unvollständiger H-D-Austausch an den Donoratomen (Signale der NH-Gruppen sind im Spektrum tieffeldseitig vom Wasserpeak teilweise zu sehen).

Tabelle 23: Gefundene Integrationen und Kopplungsmuster mit zugehörigen Kopplungskonstanten für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP

$\delta$ / ppm	Anzahl H-Atome (Kopplung; Kopplungskonstanten)
4.37	1H (ddd; $J_3 = 14.6$ Hz, $J_2 = 10.4$ Hz, $J_1 = 3.9$ Hz)
3.85	1H (dd; $J_2 = 15.5$ Hz, $J_1 = 8.1$ Hz)
3.70	1H (ddd; $J_3 = 14.8$ Hz, $J_2 = 3.9$ Hz, $J_1 = 3.9$ Hz)
3.35	1H (ddd; $J_3 = 14.5$ Hz, $J_2 = 5.6$ Hz, $J_3 = 5.6$ Hz)
3.09	1H (dddd; $J_4 = 14.6$ Hz, $J_3 = 10.4$ Hz, $J_2 = 3.9$ Hz, $J_1 = 3.9$ Hz)
2.93	1H (dd; $J_2 = 14.6$ Hz, $J_1 = 2.1$ Hz)

Zweifelsohne besitzt der Komplex nichtsdestotrotz  $C_1$ -Symmetrie, sodass jedes aliphatische Wasserstoffatom des Liganden mit den jeweils benachbarten  $^1\text{H}$ -Kernen ausschließlich Kopplungsmuster aus Dubletts generieren kann. Als Folge resultieren mehr oder minder komplizierte Kopplungsbäume wie beispielsweise das dddd bei 3.09 ppm. Einige der Kopplungskonstanten sind zwar auch bei anderen Signalen zu finden, jedoch muss das Spektrum höherer Ordnung sein, da simple Schlussfolgerungen bezüglich der Kopplungspartner nicht zu 100 % schlüssig sind. Damit allerdings ein dddd-Kopplungsmuster erzeugt werden kann, müsste dieser Kern folglich vier Kopplungspartner besitzen, sodass daraus geschlussfolgert werden kann, dass es sich hierbei um einen Kern des Ethylendiaminfragments handeln sollte.

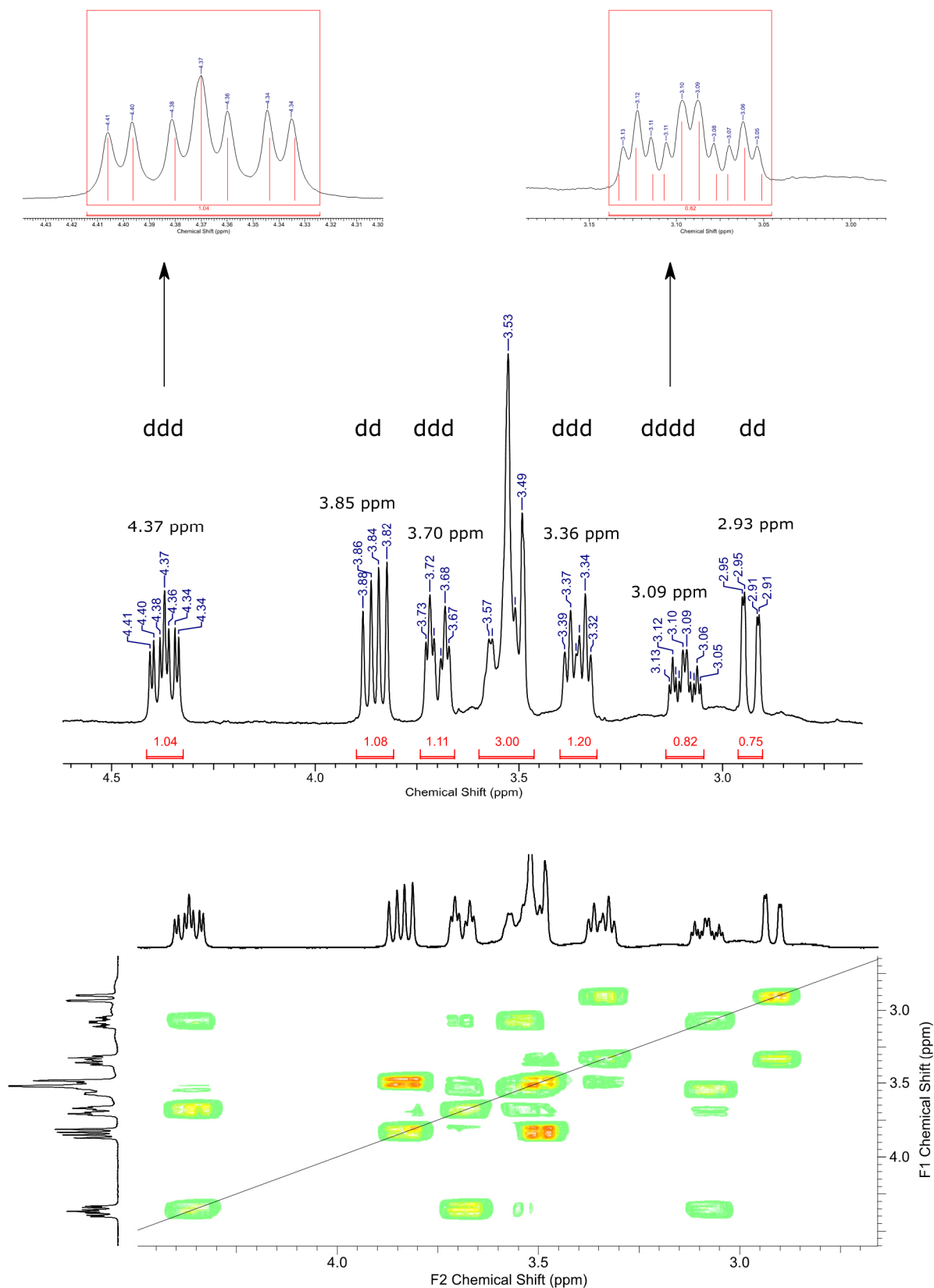


Abbildung 62:  $^1\text{H}$ -NMR und HH-COSY-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. Hervorgehoben sind die Kopplungsmuster der Signale bei 4.37 ppm (ddd) und 3.09 ppm (dddd), um die Kopplung leichter verständlich darzustellen.



Hierzu würden zwei vicinale und ein geminaler Kopplungspartner benötigt sowie ein vierter, mit dem eine W-Kopplung möglich sein müsste. Allein aus den Kopplungskonstanten kann zudem abgeleitet werden, dass es sich bei den Signalen bei 4.37 und 3.70 ppm (vicinale Wasserstoffatome eines Kohlenstoffatoms) um Kerne handelt, die sich offensichtlich in der Nähe desjenigen Kerns befinden, dessen eigene Resonanz bei 3.09 ppm lokalisiert ist. Diese Annahme wird zudem über beobachtete Kopplungen im HH-COSY-Spektrum gestützt, sodass davon ausgegangen werden darf, dass die Signale bei 4.37 ppm/3.70 ppm und 3.53 ppm/3.09 ppm vom Ethylendiaminfragment stammen. Die verbleibenden Wasserstoffatome lassen sich ebenfalls nicht genauer zuordnen, zeigen allerdings jeweils eine Kopplung mit dem am Kohlenstoffatom C1 befindlichen  $^1\text{H}$ -Kern.

Zusammenfassend darf konstatiert werden, dass bei der Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  ausschließlich die  $C_1$ -symmetrischen Komplexe in Form eines racemischen Gemisches gebildet werden. Dieser Befund wird in allen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eindeutig gestützt. Das CH-COSY-Spektrum erlaubt es zudem eine eindeutige Lokalisation des Kohlenstoffatoms C1 und dessen Wasserstoffatoms in den entsprechenden Spektren. Weiterhin kann durch korrelierte Spektren und teilweise durch Kopplungskonstanten auf die Zugehörigkeit der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR zu den jeweiligen Fragmenten des Diazepangrundkörpers geschlossen werden. Genauere Aussagen sind jedoch nicht möglich. Es darf bei den protonierten Platin(II)-daza-Komplexen jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass der Freiheitsgrad der Ligandkonformation zwar derart beschränkt ist, dass (i) auf eine  $C_1$ -Symmetrie des Komplexes geschlossen werden darf, jedoch (ii) aufgrund der bidentaten Koordination ein Teil des Diazepangrundkörpers flexibler ist als bei einer facialen Koordination. Bei dem flexiblen Teil des Liganden handelt es sich um jenen, der nicht an der Ausbildung des Chelat-5-Ringes durch Koordination an Platin(II) beteiligt ist.

Da eine genaue Beurteilung der Faltung des Liganden daza bei der asymmetrischen Koordination mittels NMR-Techniken nicht realisierbar war, wurden Einkristalle von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$  aus einer salzsauren Lösung gezüchtet. Im Vergleich zum korrespondierenden Platin(IV)-Komplex legt der Platin(II)-Komplex eine deutlich schlechtere Tendenz zur Kristallisation an den Tag. Durch gezielte Inkorporation von Perchlorat als Gegenionen in Lösung, aus der die Kristalle gezüchtet werden konnten, war es möglich den Komplex auszukristallisieren. Der Platin(II)-Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert racemisch in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2bc$  ( $R_1 = 2.81 \%$ ;  $wR_2 = 6.81 \%$ ) mit dem Habitus farbloser,

stäbchenförmiger Kristalle. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigt den zuvor durch NMR-Experimente ermittelten Koordinationsmodus des Platin(II)-Komplexes, wobei im Allgemeinen der Festkörperzustand nicht zwangsläufig die Situation in Lösung widerspiegeln muss. Die asymmetrische Einheit entspricht einer enantiomeren Form des Platin(II)-Komplexes mit je einem Wassermolekül und einem Perchloratgegenion. Alle Atomlagen im Kristall liegen dabei auf allgemeinen Positionen. Durch die vorhandenen Gleitspiegelebenen und die Inversionszentren wird im Kristall das Racemat des Komplexes erzeugt.

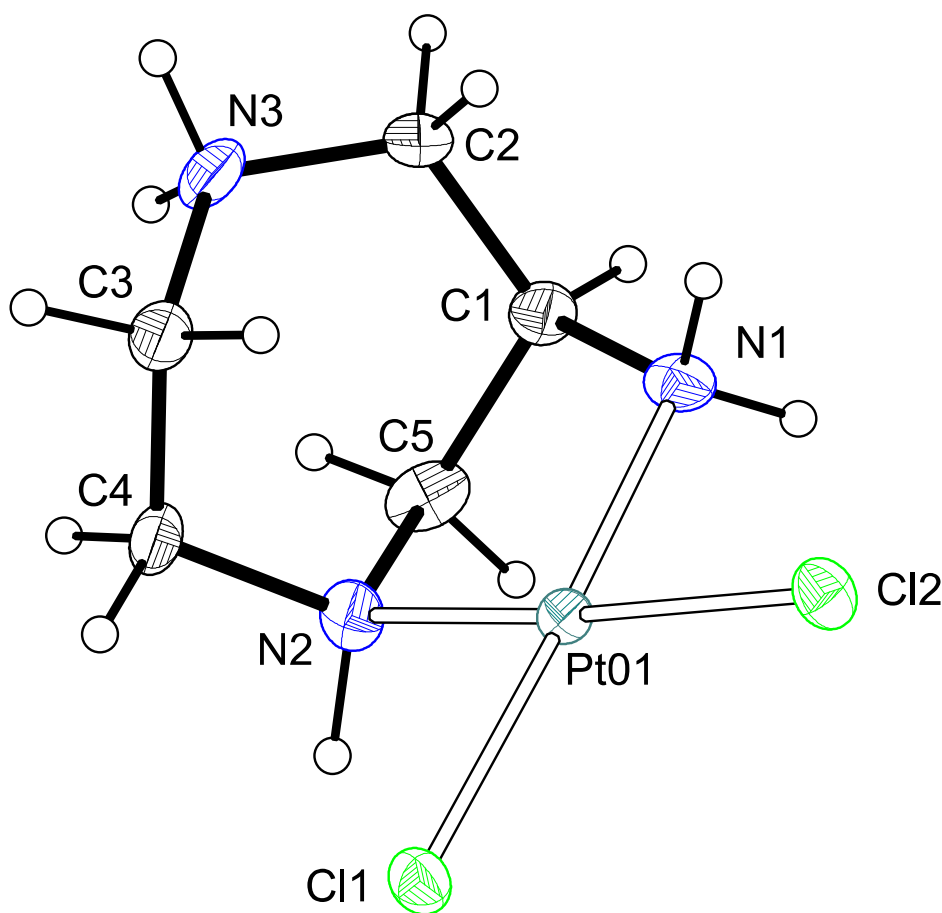


Abbildung 63: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur eines Enantiomers von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind als weiße Kugeln mit beliebig gewählten Radius dargestellt.

Die Puckering-Parameter für die in Abbildung 63 dargestellte enantiomere Form (C1, C5, N2, C4, C3, N3, C2) betragen  $q_2 = 0.44 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.70 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 42^\circ$ ;  $\phi_3 = 69^\circ$  und indizieren eine Konformation zwischen „chair“ und „twisted-chair“ mit einer leichten Tendenz zugunsten der „chair“-Konformation. Das nicht-kordinierende Amin liegt protoniert vor und zeigt vom Platin(II)-Kation weg. Natürlich handelt es sich bei dieser konformeren Form nicht um die gleiche, die beim Platin(IV)-Komplex beobachtet wird, sondern vielmehr um ein durch Pseudorotation

zugängliches chair-Konformer, welches durch „Wegklappen“ des protonierten, nicht-koordinierendenamins entsteht (s. Abbildung 64 a und c im direkten Vergleich).

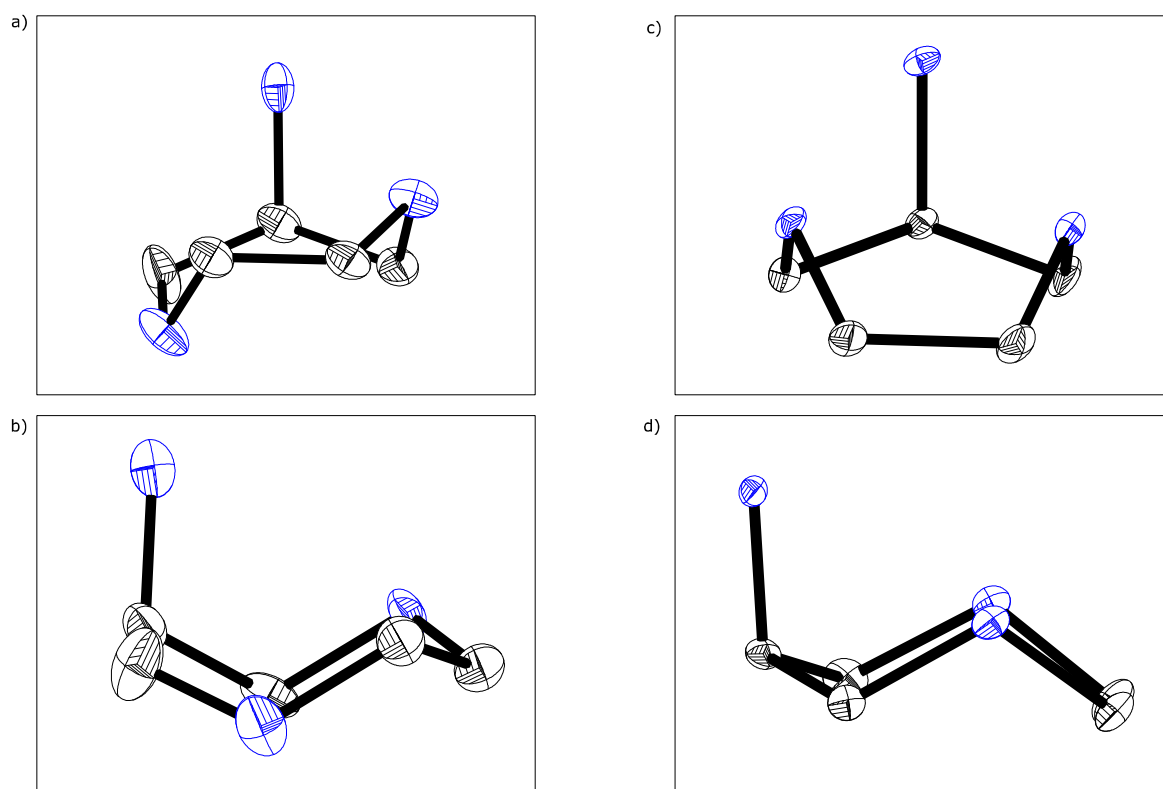


Abbildung 64: Verdeutlichung der unterschiedlichen Faltung des Diazepangrundgerüsts bei Koordination an Platin(II) (a+b) und bei Koordination an Platin(IV) (c+d). Das Platinkation ist in beiden Fällen zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Die beiden Konformere lassen sich durch Pseudorotation ineinander überführen, besitzen somit unterschiedliche Puckering-Parameter, bilden aber beide im Diazepangrundkörper zwei chair-Konformationen aus. Zur Berechnung der Parameter wurde jeweils das Kohlenstoffatom mit dem exocyclischen Amin als ausgezeichnete Position gewählt.

Die größere Flexibilität des Liganden im asymmetrischen Platin(II)-Komplex macht sich in den Bindungslängen zwischen der Pt-N-Bindungen bemerkbar. Unterscheiden sich diese beim korrespondierenden Platin(IV)-Komplex noch deutlich voneinander ( $\text{Pt-N}_{\text{exo}}$ : 2.031(3) Å;  $\text{Pt-N}_{\text{endo}}$ : 2.060(3) Å und 2.071(3) Å), so nähert sich im asymmetrischen, bidentat koordinierten Platin(II)-Komplex die Bindungslänge  $\text{Pt-N}_{\text{endo}}$  (2.037(12) Å) der unveränderten  $\text{Pt-N}_{\text{exo}}$ -Bindungslänge (2.032(12) Å) an. Die Pt-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich hingegen in beiden Platin-Komplexen praktisch nicht voneinander (vgl. Tabelle 22 und Tabelle 24). Der Umstand, dass in Lösung nur der asymmetrische Koordinationsmodus beobachtet wird, zeigt, dass diese Form der Koordination gegenüber der Koordination über beide endocyclische Amine offenbar deutlich bevorzugt wird.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsparameter für  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$ 

Pt01-Cl1	2.313(4) Å	Cl1-Pt01-N1	177.3(4)°
Pt01-Cl2	2.316(3) Å	Cl1-Pt01-N2	92.9(4)°
Pt01-N1	2.032(12) Å	Cl2-Pt01-N1	89.7(4)°
Pt01-N2	2.037(12) Å	Cl2-Pt01-N2	174.1(4)°
Cl1-Pt01-Cl2	92.92(12)°	N1-Pt01-N2	84.5(5)°

Der Ligand daza wurde zudem so entworfen, dass er bei Koordination an ein Metallzentrum ausschließlich Chelat-5-Ringe ausbildet. Insofern sind in diesem Fall alle Parameter gleich, wenn es darum geht zwischen den beiden möglichen Koordinationsmodi am Platin(II)-Kation unterscheiden zu können, vorausgesetzt alle N-Donoren binden gleich stark an das Platin(II)-Kation. Die beobachtete exklusiv asymmetrische Koordination muss folglich einen anderen Grund haben. Die bei facialer Koordination erzwungene ekliptische Stellung der aliphatischen Wasserstoffatome des Ethylen-diaminfragments wurde bereits schon von Romba et al.<sup>[6]</sup> für die unerwartet niedrigen Stabilitätskonstanten des Liganden daza

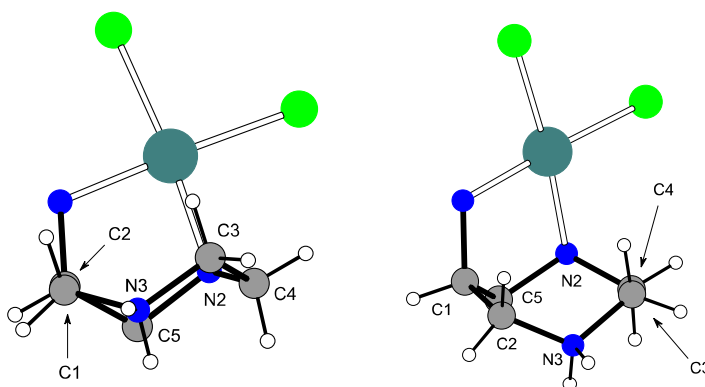
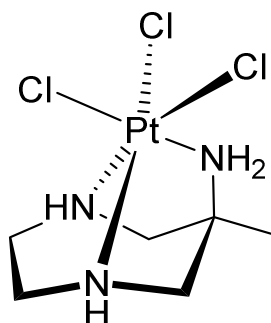


Abbildung 65:  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Hdaza})\text{Cl}_2]^+$  aus zwei verschiedenen Perspektiven mit Augenmerk auf die neu eingenommene chair-Konformation. Nur ausgewählte Wasserstoffatome sind dargestellt.

mit einer Reihe von oktaedrisch koordinierten Metallkationen diskutiert. Die  $N_{\text{exo}}$ ,  $N_{\text{endo}}$ -Koordination an Platin(II) spiegelt offensichtlich genau diesen Umstand wider. Durch diesen Koordinationsmodus weicht der Ligand der energetisch äußerst ungünstigen ekliptischen Stellung des Ethylen-diaminfragments aus (vgl. hierzu Abbildung 65). Durch „Ausklappen“ des protonierten, nicht-koordinierenden Amins wird eine gestaffelte Anordnung dieses Fragments erreicht. Im Gegenzug wird allerdings eine andere chair-Konformation eingenommen, die jedoch aufgrund der asymmetrischen bidentaten Koordination bei weitem nicht so rigide ist wie bei der facialen Koordination an Platin(IV). Dies zeigt sich letztlich auch im Torsionswinkel des Strukturfragments N3-C2-C1-C5 (16°).

## 2.2.5 Platinkomplexe mit dem Liganden aaz

### 2.2.5.1 Strukturaufklärung des Platin(IV)-Komplexes



In einer vorangehenden Arbeit wurde der Platin(IV)-Komplex mit aaz zum ersten Mal synthetisiert und charakterisiert<sup>[64]</sup>. Damals kam der Ligand in seiner Hydrobromid Form und das Platinedukt als  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  zum Einsatz. Die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Anionen führte schließlich dazu, dass es zu einer positionellen Fehlordnung der Halogenidliganden am Platin(IV)-Zentrum kam. Dieser Befund der Kristallstruktur war ebenfalls in den entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu beobachten. Später konnte gezeigt werden<sup>[13]</sup>, dass dies durch Einsatz des Liganden in seiner Hydrochloridform vermieden werden kann. In beiden Arbeiten wurde allerdings auf eine eingehendere Untersuchung der Spektren, v.a. in Hinblick auf mögliche Kopplungen zu  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen, verzichtet. Mit diesem Aspekt und einer detaillierteren Spektren-Analyse wird sich dieses Kapitel eingehender befassen. Synthetisiert und isoliert wurde der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  nach der, in dieser Arbeit entwickelten, standardisierten Synthesemethode für Platin(IV) 1:1 Komplexe (AAV 4), die Ausbeuten von bis zu 85 % liefert. Der Komplex tritt hiernach als gelbe Kristalle auf und zeigt, wie bereits schon beobachtet worden ist, eine exzellente Kristallisationseigenschaft aus wässriger Lösung.

Aufgrund der  $C_s$ -Symmetrie des Komplexes kann bei vollständiger tridentater, facialer Koordination des Liganden aaz nur ein Isomer des Platin(IV)-Komplexes gebildet werden. Auf die Möglichkeit von Ligandenaustauschreaktionen wurde bereits im einleitenden Kapitel zur Synthese der Platin(IV) 1:1 Komplexe hingewiesen und dies am Beispiel des  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  Komplexes ausführlich diskutiert. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigen die dafür typischerweise zu erwartenden Signale. Aufgrund der Rigidität des Liganden zeigen sich im  $^1\text{H}$ -NMR fünf Signale, die von den jeweils zwei diastereotopen, axialen und äquatorialen aliphatischen Wasserstoffatomen und einer Methylgruppe stammen. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR weist genau eine Resonanz auf und zeigt das Vorliegen einer Platinspezies in Lösung an (s. Experimenteller Teil und Spektrenanhang). Die zwischen einem endocyclischen und dem tertiären C-Atom befindlichen  $^1\text{H}$ -Kerne ( $\text{H}^{1,\text{ax}}$ ,  $\text{H}^{1,\text{eq}}$ ) zeigen eine eindeutige Aufspaltung zu je einem Dublett, die aus der geminalen Kopplung des axial zum äquatorialen  $^1\text{H}$ -Kern und umgekehrt resultieren. Die Kopplungskonstante beträgt in diesem Fall  $J = 13.3 \text{ Hz}$ .

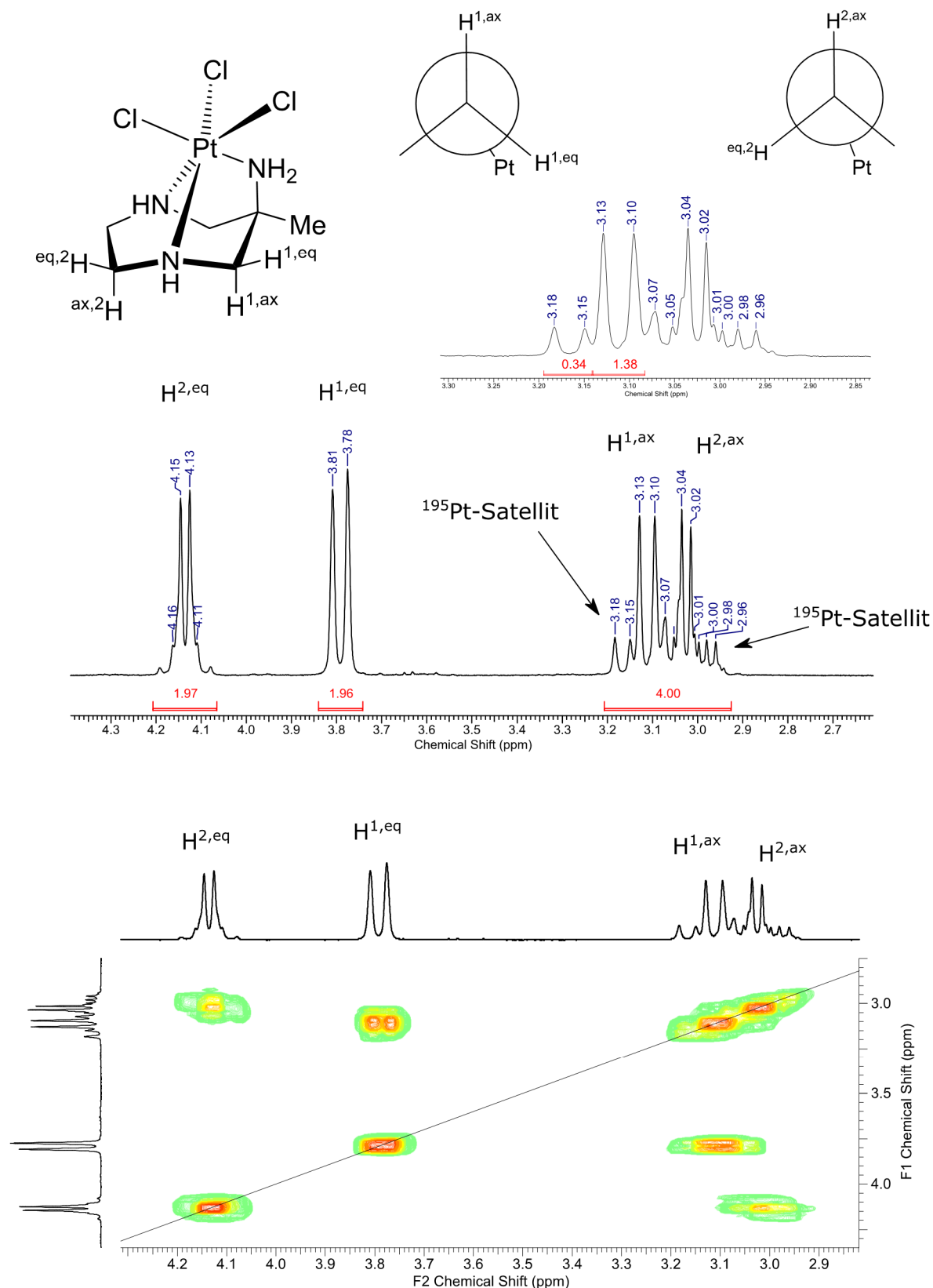


Abbildung 66:  $^1\text{H}$ -NMR- und HH-COSY-Spektrum von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. Die Newman-Projektionen zeigen entlang der C-NH-Bindung und sollen die Torsionswinkel der jeweiligen aliphatischen Wasserstoffatome hervorheben. Der vergrößerte Ausschnitt der H<sup>1,ax</sup> und H<sup>2,ax</sup> Resonanzen dient dem Abgleich der Intensitäten des tieffeldseitigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten von H<sup>1,ax</sup> mit dem des Hauptsignals.

Die Kopplung der  $^1\text{H}$ -Kerne des Ethylendiaminfragments ( $\text{H}^{2,\text{ax}}$ ,  $\text{H}^{2,\text{eq}}$ ) führt zu jeweils zwei Multipletts bei 4.18 ppm und 3.03 ppm, ihre Zugehörigkeit zueinander wird in den HH- und CH-korrelierten Spektren eindeutig klar. Die (eingeschränkte) Unterscheidung zwischen den  $\text{H}^1$ - und  $\text{H}^2$ -Kernen stützt sich dabei auf den Umstand, dass für jeden  $\text{H}^2$ -Kern eine Feinstruktur zu erwarten wäre, die als Kopplungsmuster ein ddd-Muster aufweisen sollte. Da ein solches im hiesigen Fall nicht zu finden ist, stattdessen jedoch zwei Multipletts, werden diese den  $\text{H}^2$ -Kernen zugeschrieben, da die  $\text{H}^1$ -Kerne ausschließlich eine geminale Kopplung zu sich selbst an den Tag legen und folglich zwei gut ausgeprägte Dubletts als Feinstruktur zeigen. Die Zuordnung der diastereotopen, axialen und äquatorialen  $^1\text{H}$ -Kerne erfolgt hierbei ausschließlich aus der Anwesenheit bzw. dem Fehlen von beobachtbaren  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Sofern weiterhin angenommen werden darf, dass die Karplus-Beziehung für die torsionswinkelabhängige  $^3\text{J}$ -Kopplung zweier NMR-aktiver Kerne gilt, erklärt sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum praktisch von selbst. Die bereits bekannte Kristallstruktur des Komplexes zeigt im Festkörper folgende Beträge von Torsionswinkeln an:

- 1)  $\text{H}^{1,\text{eq}}\text{-C-NH-Pt}$ :  $99^\circ$
- 2)  $\text{H}^{1,\text{ax}}\text{-C-NH-Pt}$ :  $142^\circ$
- 3)  $\text{H}^{2,\text{eq}}\text{-C-NH-Pt}$ :  $82^\circ$
- 4)  $\text{H}^{2,\text{ax}}\text{-C-NH-Pt}$ :  $160^\circ$ .

Da aufgrund der facialen Komplexierung eine hohe Rigidisierung des Liganden resultiert, darf angenommen werden, dass die Werte der Torsionswinkel, mit einer gewissen Abweichung, auch repräsentativ für den Zustand in Lösung gelten. Hieraus ergibt sich sinngemäß die Zuordnung der einzelnen aliphatischen Wasserstoffatome des Diazepangrundgerüsts. Die entsprechenden Platinsatelliten sind in Abbildung 66 hervorgehoben. Da die chemische Verschiebungen der Kerne  $\text{H}^{1,\text{ax}}$  und  $\text{H}^{2,\text{ax}}$  sehr ähnlich sind, erscheinen die beiden Resonanzen teilweise überlappend im Spektrum. Dies stellt allerdings kein großes Problem für die Auswertung dar. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung beider Signale, ist für jeden Kern jeweils nur der vom „Multiplett“ exponierte  $^{195}\text{Pt}$ -Satellit zu erkennen. Im Bereich, in dem beide Signale in der Mitte zusammenlaufen, entsteht zwangsläufig eine Überlappung dieser Signale. Die Kopplungskonstanten ergeben sich dabei jeweils zu  $^3\text{J}(\text{Pt}, \text{H}^{1,\text{ax}}) = 43.5 \text{ Hz}$  und  $^3\text{J}(\text{Pt}, \text{H}^{2,\text{ax}}) = 44.1 \text{ Hz}$  und bewegen sich absolut im Rahmen literaturbekannter Werte<sup>[75]</sup>. Dass es sich bei den zugewiesenen Platinsatelliten auch um solche handelt, kann auch über die inte-

grierte Fläche des  $H^{1,ax}$ -Kerns gezeigt werden (s. Abbildung 66). Der tieffeldseitige  $^{195}\text{Pt}$ -Satellit zeigt eine Integration von 0.34H im Vergleich zum entsprechenden Hauptsignal an, was aufgrund der natürlichen Häufigkeit des  $^{195}\text{Pt}$ -Kern von ca. 34 % genauso zu erwarten ist, da eine Gesamtintegration von 2H vorliegen sollte. Jeder Satellit beteiligt sich insofern mit je 34 % an der Gesamtintegration, sodass für das „Hauptsignal“ eine integrierte Fläche von 1.32H zu erwarten ist. Diese Werte stimmen sehr gut mit den beobachteten Integrationen überein. In der bisherigen Diskussion wurde das Methylsignal nicht miteinbezogen, welches als Singulett bei 1.58 ppm auftritt, da es keine (im Spektrum sichtbare) Kopplung zum Platin(IV)-Kation zeigt (vier Bindungen). Von Interesse ist dieses Signal besonders bei Fragestellungen, bei denen durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum rasch abgeklärt werden soll, wie viele unterscheidbare Platinspezies mit koordiniertem Liganden nebeneinander vorliegen. Aufgrund der typischen chemischen Verschiebung und des Auftretens des typischen Singulett Signals, wurde dieses in Vergangenheit und in dieser Arbeit als so genanntes Antennensignal genutzt.

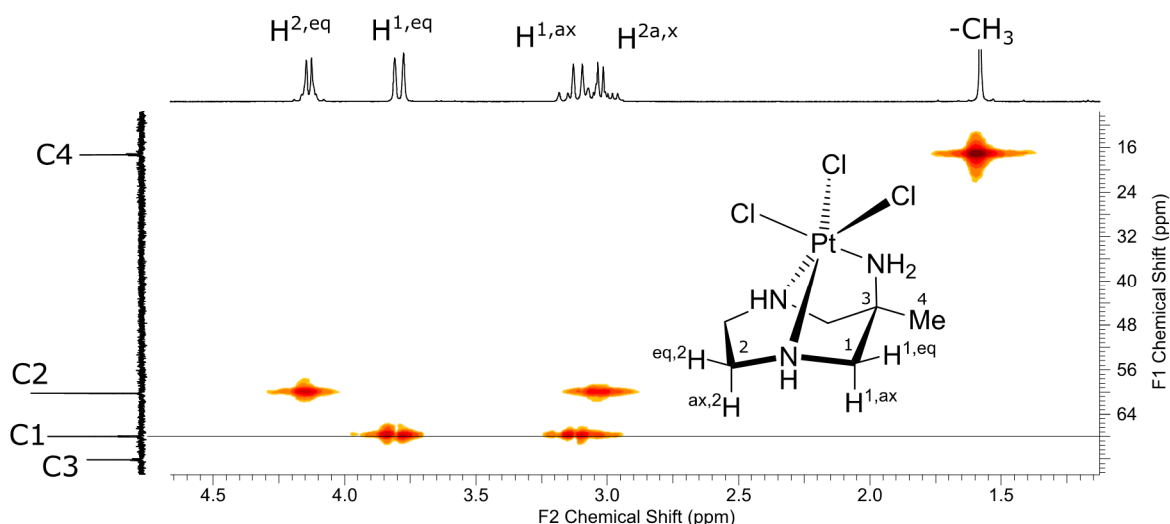
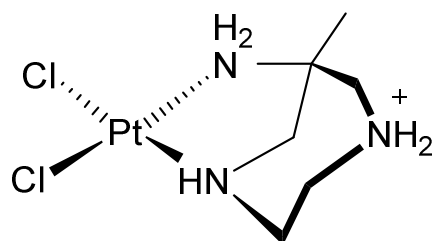


Abbildung 67: CH-COSY-Spektrum von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP.

Die Zuordnung der jeweiligen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen zu den jeweiligen C-Atomen im Liganden aaz ist nach der zuvor erfolgten Zuordnung der aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kerne problemlos in einem CH-korrelierten Spektrum möglich. Diese ist aus Abbildung 67 zu entnehmen.



### 2.2.5.2 Strukturaufklärung des Platin(II)-Komplexes



Die erste Synthese eines Platin(II) aaz Komplexes erfolgte ebenso wie die des Platin(IV)-Komplexes in einer meiner vorangehenden Arbeiten<sup>[64]</sup>. Aufgrund des Einsatzes des Liganden in der Hydrobromidform und des Platinedukts in Form von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  ergab sich, analog zum Platin(IV)-

Komplex, eine positionelle Fehlordnung der Halogenidliganden. Dies hatte naturgemäß signifikante Auswirkungen auf die NMR-Spektren. In der hier vorliegenden Arbeit konnte der bereits bekannte Platin(II)-Komplex mit der hier entwickelten reduktiven Syntheseroute in salzsaurer Lösung (AAV 5) ohne eine positionelle Fehlordnung der Halogenidliganden in der reinen Chloridform synthetisiert und entsprechend charakterisiert werden. Da die Kristallstruktur dieses Komplexes bereits bekannt ist<sup>[76]</sup>, wurde auf eine Bestimmung der Kristallstruktur ohne Bromidinkorporation verzichtet. Im Folgenden soll die Struktur in Lösung mittels NMR-Spektren detaillierter beschrieben werden, als dies bereits teilweise erfolgt ist<sup>[64]</sup>.

Die Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  führt, genau wie bei dem entsprechenden Komplex mit dem Liganden daza, zur Bildung eines racemischen Gemisches des  $C_1$ -symmetrischen Platin(II)-Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Haaz})\text{Cl}_2]^+$ , in dem das nicht-koordinierende Amin protoniert vorliegt. Auch in diesem Fall wäre prinzipiell die Bildung des dazu diastereomeren  $C_s$ -symmetrischen Komplexes denkbar, in welchem die Koordination ausschließlich über die beiden endocyclischen Amine erfolgt. Eine Reaktionsmischung (s. hierzu standardisierte Reaktionsführung) zeigt allerdings nach 48 h Reaktionszeit exklusiv die Bildung „einer“ Spezies an. Wie zuvor erwähnt, muss es sich hierbei um ein racemisches Gemisch handeln, da die Reduktion nicht enantiospezifisch erfolgt. In den NMR-Spektren sind die beiden Enantiomere in achiraler Umgebung natürlich nicht zu unterscheiden. Die Ausbildung der  $C_1$ -symmetrischen Komplexe wird zum einen durch die Anwesenheit eines einzigen Singulets der Methylgruppe als auch durch sechs Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum angezeigt. Zudem stehen die integrierten Flächen aller acht diastereotopen Signale (ohne die Methylgruppe) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums im Verhältnis 1:1, wobei im Bereich von 3.66 - 3.59 ppm zwei Signale aufgrund der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebung zusammenlaufen und sich daraus ein Multiplett mit der Gesamtintegration von 2 H ergibt. Dies zeigt eindeutig die exklusive Bildung der asymmetrischen Platin(II)-Komplexe an. Im Gegensatz zu dem Liganden daza besitzt aaz durch die Methylgruppe an Position 5 ein tertiäres C-Atom (1.53 ppm).

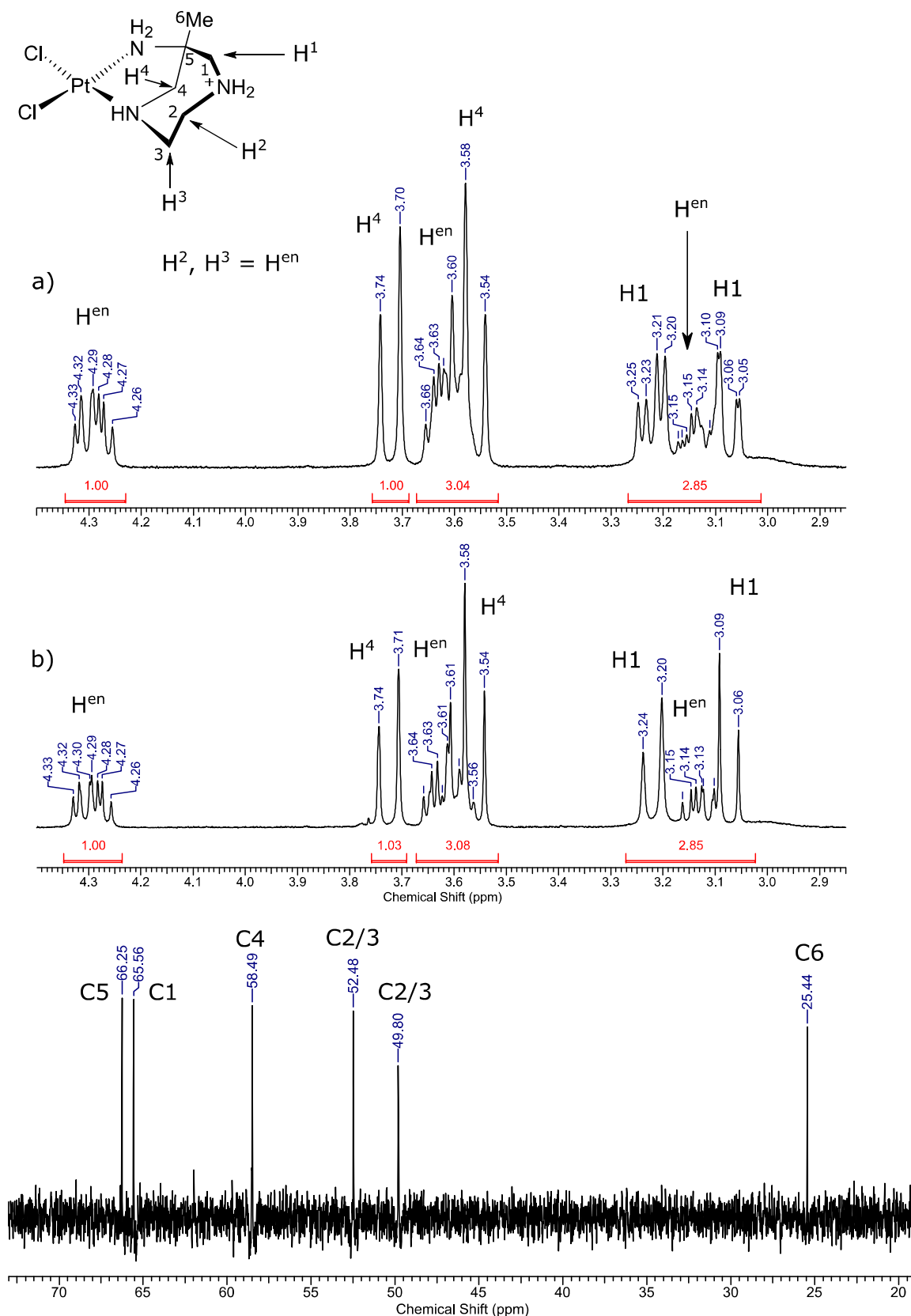


Abbildung 68:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Haaz})\text{Cl}_2]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. a)  $^1\text{H}$ -NMR direkt nach Lösen der Feststoffprobe in 0.1 M DCl. b)  $^1\text{H}$ -NMR der gleichen Probe wie a) nach sechs Tagen Verbleib im NMR-Röhrchen bei RT. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgte durch Auswertung des CH-COSY-Spektrums.

Daraus ergibt sich, dass die Feinkopplungsmuster im entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR etwas simpler aufgebaut sind, da ein Kern weniger für eine Kopplung zu Verfügung steht. Dies gilt hauptsächlich für die vier diastereotopen  $^1\text{H}$ -Kerne ( $\text{H}^{1,\text{ax}}$ ,  $\text{H}^{1,\text{eq}}$ ,  $\text{H}^{4,\text{ax}}$  und  $\text{H}^{4,\text{eq}}$ ) an den beiden Methylengruppen in direkter Nachbarschaft zum tertiären Kohlenstoffatom. Diese sollten aufgrund ihrer isolierten Lage (sofern keine  $^4\text{J}$ -Kopplungen auftreten) jeweils nur geminale  $^2\text{J}$ -Kopplungen mit dem am gleichen C-Atom befindlichen aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kern zeigen, sodass folglich jede Methylengruppe in zwei Dubletts, mit jeweils identischer Kopplungskonstante, aufspalten sollte. Eine Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigt allerdings, dass nur bei 3.72 ppm (d,  $J = 15.2$  Hz) und 3.56 ppm (d,  $J = 15.2$  Hz) zwei zueinander zugehörige diastereotope  $^1\text{H}$ -Kerne einer solchen Methyleneinheit zu finden sind. Ferner fällt auf, dass bei 7.26, 5.92 und 5.83 ppm breite Signale auftreten. Ein solcher Typ an Signalen bei einer solchen chemischen Verschiebung wurde bei dem Platin(IV)-Komplex nicht beobachtet. Es kann gezeigt werden, dass es sich bei diesen Signalen um aminische Protonen handelt, die aufgrund eines unvollständigen H-D-Austausches in 0.1 M DCl zu sehen sind. Diese labilen  $^1\text{H}$ -Kerne sind auch für die Feinstruktur der diastereotopen  $^1\text{H}$ -Kerne ( $\text{H}^1$ ) der zweiten Methyleneinheit verantwortlich, die nicht direkt als ein jeweiliges Dublett in Erscheinung treten. Werden hierzu die Signale bei 3.22 ppm (dd,  $J = 14.2$  Hz,  $J = 6.7$  Hz) und 3.07 ppm ( $J = 14.2$  Hz,  $J = 2.4$  Hz) betrachtet, wird klar, dass es sich um die zweite gesuchte Methyleneinheit handelt. Hierbei entsprechen die beiden gleichen (großen) Kopplungskonstanten von 14.2 Hz der geminalen  $^2\text{J}$ -Kopplung, wohingegen die zweite (kleinere) Kopplungskonstante jeweils der Kopplung mit einem aminischen, labilen  $^1\text{H}$ -Kern zugeschrieben werden kann. Wird die gleiche Probe nach einer längeren Zeit des Verweilens (sechs Tage) bei Raumtemperatur erneut gemessen, so zeigt sich, dass die Signale der aminischen, labilen  $^1\text{H}$ -Kerne nicht mehr im Spektrum aufzufinden sind und gleichzeitig die Signale bei 3.22 ppm und 3.07 ppm jeweils nur noch als Dublett mit einem ausgeprägten Dacheffekt in Erscheinung treten. Die Kopplungskonstante des Dubletts verändert sich dabei nicht und zeigt für beide Resonanzen  $J = 14.2$  Hz an. Dass es sich bei diesen beschriebenen Signalen um die zum tertiären C-Atom nächst gelegenen Methyleneinheiten handeln sollte, ist auch aus dem HH-COSY-Spektrum zu entnehmen, da die jeweiligen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ausschließlich mit sich selbst koppeln. Da dieser Effekt bei dem Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  nicht beobachtet worden ist, wäre es denkbar, dass die koordinierenden Amine einen deutlich schnelleren H-D-Austausch eingehen, als dies für ein nicht-koordinierendes Amin der Fall ist. Folglich können auf dieser Grundlage die aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kerne dem jeweiligen Strukturelement zugeordnet werden. Für die aliphatischen Wasserstoffatome des Ethylendiaminfragments ( $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$ ) kann dies nicht erfolgen, da aufgrund der Signalüberlagerungen und dem Auftreten von Multipletts

schlicht nicht genügend Informationen zur genaueren Unterteilung vorliegen. Die von Beginn an als einfache Dubletts vorliegenden Signale (3.72 ppm und 3.56 ppm) werden den  $H^4$ -Kernen zugeordnet, da sie ausschließlich von koordinierenden Aminen flankiert werden, bei denen ein schneller H-D-Austausch angenommen wird. Im Gegenzug werden die Signale bei 3.22 und 3.07 ppm den  $H^1$ -Kernen zugeordnet, da sie ein nicht-koordinierendes Amin in direkter Nachbarschaft besitzen, welches einen langsameren H-D-Austausch vollzieht und folglich die Signale im Laufe der Zeit von einem jeweils dublettierten Dublett zu einem einfachen Dublett übergehen. Die übrigen Resonanzen gehören folglich zu den Kernen  $H^3$  und  $H^4$  des Ethylendi-aminfragments. Platinsatelliten können im  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht ohne Weiteres detektiert werden. Der Platin(II)-Komplex zeigt allerdings im  $^{195}Pt$ -NMR-Spektrum ein Signal (s. Experimenteller Teil und Spektrenanhang).

Letzten Endes stützt sich diese Auswertung auf der gemachten Annahme, dass die aminischen Protonen unterschiedlich schnell austauschen, abhängig davon, ob sie an das Platin(II)-Kation koordinieren oder nicht.

Aufgrund der sehr engen chemischen und strukturellen Verwandtschaft des Liganden aaz mit dem Liganden daza, wird auf die Diskussion bezüglich der exklusiven Bildung des  $C_1$ -symmetrischen Komplexes mit dem Liganden daza verwiesen.

### 2.2.5.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Die Redoxeigenschaften der Platin aaz Komplexe der Oxidationsstufen +II/+IV wurden, wie bereits für den Liganden *cis*-dapi, mittels cyclovoltammetrischen Messungen in wässriger Lösung untersucht. Genau wie im Fall der *cis*-dapi Komplexe kann gezeigt werden, dass die Reversibilität der Oxidation pH-Wert abhängig ist. Dies ist wiederum hauptsächlich abhängig vom sauersten  $pK_s$ -Wert des Liganden (für  $pK_s$ -Werte: s. Tabelle 18, S. 87).

Eine Lösung bestehend aus  $[Pt^{IV}(aaz)Cl_3]^+$  in 0.1 M KCl zeigt bei einem konstanten pH-Wert von 4.6 ein quasi-reversibles CV-Diagramm (s. Abbildung 69) und ähnelt stark demjenigen des  $[Pt^{IV}(cis\text{-}dapi)Cl_3]^+$  Komplexes. Das Diagramm weist zwei Peaks auf, die klar miteinander gekoppelt sind. Wird das Diagramm derart aufgezeichnet, dass zunächst der dargestellte positive Potentialbereich abgefahren wird, so ist kein Oxidationspeak erkennbar. Dies ist verständlich, da als Ausgangsmaterial der Platin(IV)-Komplex eingesetzt wird und dieser schlicht keine höhere Oxidationsstufe eingeht. Beim Eintritt in den negativen Potentialbereich ist klar die Ausbildung eines kathodischen Peaks mit einem Maximum bei  $E_{pc} = -57$  mV zu beobachten. Dieser entspricht der Reduktion des eingesetzten Platin(IV)-Komplexes zum korrespondierenden Platin(II)-Komplex. Es ist zu erwarten, dass die Koordination des Platin(II)-Komplexes der Gestalt ist, wie sie im vorangegangenen Kapitel beschrieben worden ist, allerdings mit dem Unterschied, dass das nicht-koordinierende Amin in diesem Fall deprotoniert vorliegt. Wird im weiteren Verlauf der Messung im zweiten Durchlauf nun der positive Potentialbereich durchfahren, so ist deutlich die Ausbildung eines anodischen Peakstroms mit einem Maximum bei  $E_{pa} = +507$  mV zu erkennen, bei dem der zuvor gebildete Platin(II)-Komplex erneut zum Platin(IV)-Komplex reoxidiert wird. Umgekehrt wird bereits im ersten Durchlauf eine Oxidation beobachtet, wenn zuerst der negative und anschließend erst der positive Potentialbereich abgefahren werden, sodass direkt zu Beginn der eingesetzte Platin(IV)-Komplex reduziert wird. Die Peakseparation  $\Delta E_p = +564$  mV ist deutlich ausgeprägt und entspricht einem nicht klassischen Nernstschen Verhalten, was ein Effekt der Änderung der Koordinationsumgebung von oktaedrisch zu quadratisch-planar beim Wechsel der Oxidationsstufe +IV zu +II ist. (Sofern es in diesem Fall sinnvoll ist, kann ein das Redoxpotential mit  $E_{1/2} = +225$  mV (gegen Ag/AgCl) angegeben werden.) Die Auftragung der kathodischen Peakströme (des zweiten Durchlaufs) gegen die Wurzel der scan-Geschwindigkeit zeigt ein lineares Verhalten ( $I_{pc} \sim \sqrt{v}$ ) und indiziert somit klar, dass es sich bei den Redoxreaktionen an der Elektrodenoberflächen um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt.

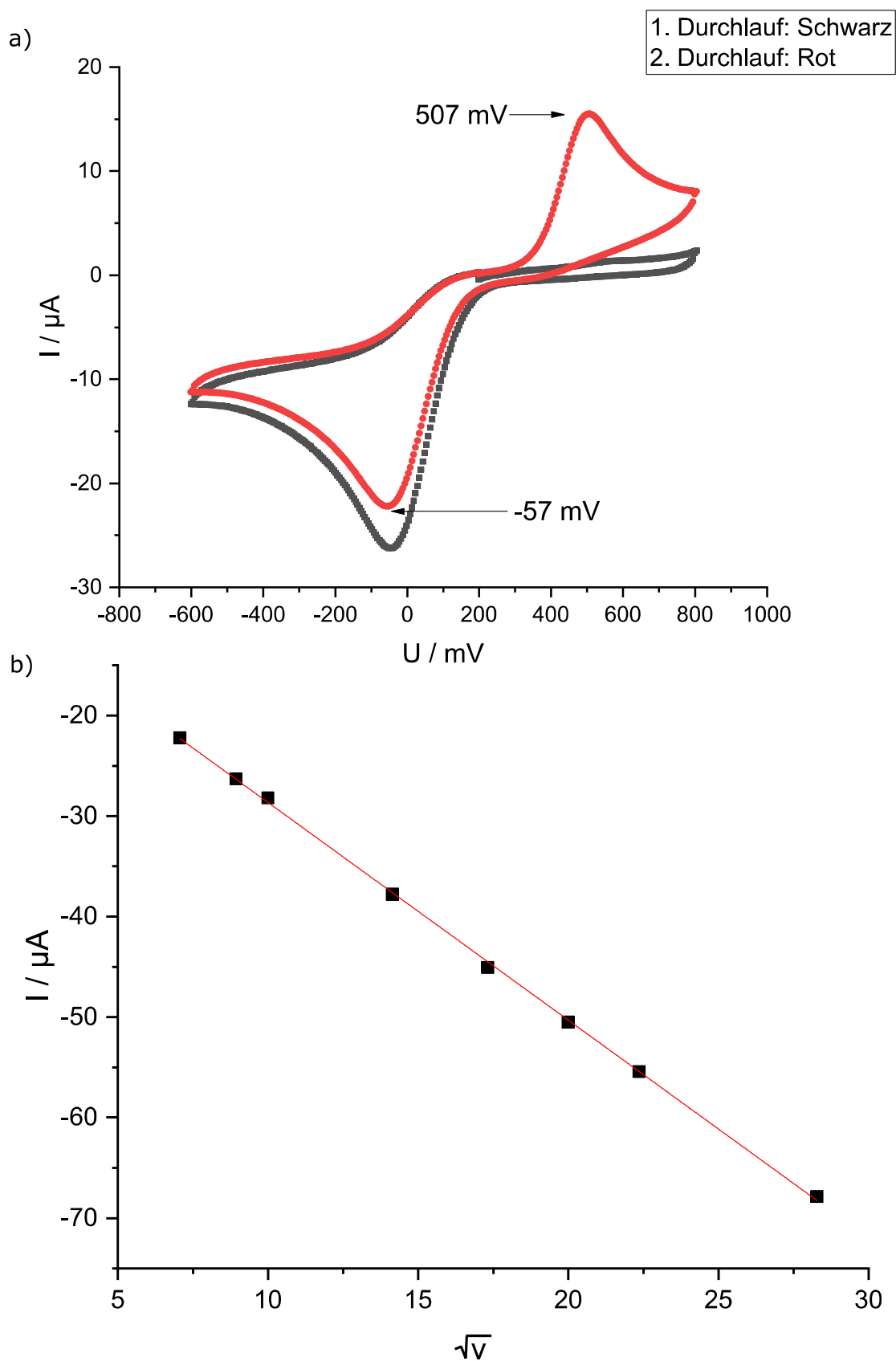


Abbildung 69: a) CV-Diagramm (Au-RDE) des Redoxpaares  $[\text{Pt}^{\text{IV/III}}(\text{aaz})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$  bei  $\text{pH} = 4.6$  und  $0.1 \text{ M KCl}$  und  $v = 50 \text{ mV/s}$ . Spannung  $U$  wurde gegen eine  $\text{Ag/AgCl}$ -Referenzelektrode gemessen. b) Regressionsgerade ( $R^2 = 0.99955$ ) der linearen Abhängigkeit des kathodischen Peakstroms von der Wurzel der scan-Geschwindigkeit ( $I_{\text{pc}} \sim \sqrt{v}$ ) zum Nachweis der diffusionskontrollierten Reaktion.

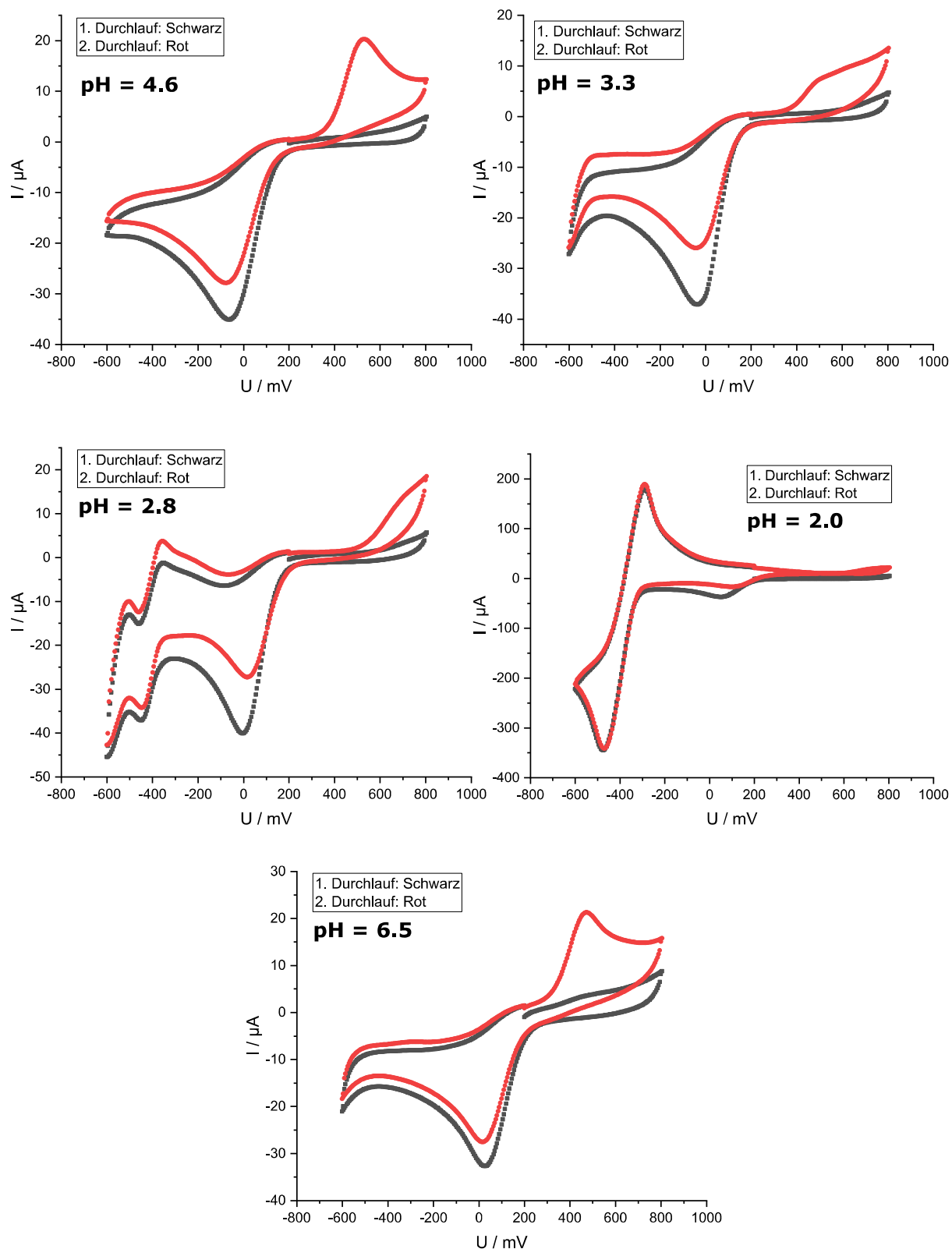


Abbildung 70: CV-Diagramme des Redoxpaares  $\text{Pt}^{\text{IV/III}}$  aaz im 1:1 Komplex bei unterschiedlichen pH-Werten. Gemessen wurde bei je bei 100 mV/s an einer Au-RDE gegen eine Ag/AgCl-Elektrode. Die dargestellten Diagramme entsprechen der ein und derselben Probe. Von pH = 4.6 wurde jeweils sukzessiv saurer gemessen. Der pH-Wert von 6.5 wurde ausgehend von pH = 2.0 mittels KOH eingestellt.

Abbildung 70 zeigt die pH-Abhängigkeit der Reversibilität der Oxidation des Platin(II)-Komplexes. Die einzelnen CV-Diagramme entsprechen einer einzigen Probelösung, deren pH-Wert nach jeder Messung neu eingestellt worden ist. Die Messungen wurden bei einem pH = 4.6 begonnen, bei welchem das System ein quasi-reversibles Verhalten mit einem deutlich ausgeprägten Oxidationspeak zeigt. Durch schrittweise Ansäuerung bis hin zu pH = 2.0 zeigt sich, dass der Oxidationspeak nach und nach verschwindet und für das Redoxpaar des Platinkomplexes nur noch ein Reduktionspeak zu beobachten ist. Bei pH = 2.8 ist zu erkennen, dass zusätzlich noch eine redoxaktive Spezies ( $E_{pc} \sim -400$  mV) auftaucht, die spätestens ab pH = 2.0 mit ihren Peakströmen die Platinspezies nahezu vollständig überdeckt. Es kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Erscheinung um einen Platinkomplex handelt, da vor der eigentlichen Messung des Platinkomplexes erst mehrere scans der reinen Elektrolytlösung (0.1 M KCl) bei unterschiedlichen pH-Werten stattfand, um (i) das zugängliche Potentialfenster für die Messung abzustecken, die sich aus der Elektrolyse der wässrigen Lösung ergeben (Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung) und um (ii) mögliche Verunreinigungen im Voraus ausschließen zu können. Bei dieser Prozedur zeigte sich, dass erst bei sauren pH-Werten (Einstellung erfolgte stets mit HCl) eben jenes Redoxpaar zu beobachten ist, bei neutralen bis schwach sauren Werten jedoch nicht. Es liegt folglich nahe, dass dieses Redoxpaar in direkter Verbindung zur Anwesenheit von HCl in höheren Konzentrationen steht. Um was es sich dabei letztendlich handelt, konnte nicht geklärt werden. Fest steht jedoch, dass es auf die Untersuchung der Platinkomplexe keine direkten Auswirkungen zeigt und derweil noch weit genug von den eigentlichen Strömen der Platinspezies separiert ist, sodass es die Messungen in den stark sauren pH-Bereichen nicht nachhaltig stört.

Die Irreversibilität der Oxidation des zuvor reduzierten Platin(II)-Komplexes tritt vollständig ab  $\text{pH} \leq 2$  ein. Bei einem pH = 3.3 ist zwar immer noch ein angedeuteter Oxidationspeak erkennbar, welcher sich allerdings deutlich von dem Cyclovoltammogramm bei pH = 4.6 unterscheidet. Es zeigt sich, dass der Prozess der Oxidationsreaktion des zuvor an der Elektrodenoberfläche gebildeten Platin(II)-Komplexes mit stärker sauer werdendem pH-Wert immer weiter unterdrückt wird, bis schlussendlich eine vollständige Irreversibilität der Oxidation erreicht wird. Dieses Verhalten spiegelt folgenden Sachverhalt wider. Durch Reduktion des eingesetzten  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  ändert sich in Folge der Änderung der Oxidationszahl des Platins zu +II auch die Koordinationsumgebung von oktaedrisch zu quadratisch-planar. Damit einher geht ein Bindungsbruch eines koordinierenden Amins, sodass dieses im quadratisch-planaren Komplex nicht länger an der Koordination des Platin(II)-Kations beteiligt ist. Wie eingangs erwähnt,

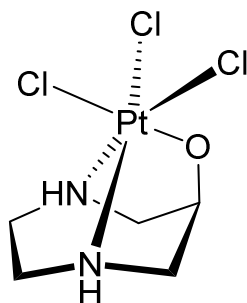


handelt es sich im Fall des Liganden aaz um eines der beiden endocyclischen Amine, welches bei Reduktion zum Platin(II)-Komplex die koordinative Bindung zum Metallzentrum löst. Dieses Amin besitzt weiterhin basische Eigenschaften, kann somit in Abhängigkeit des in Lösung herrschenden pH-Wertes protoniert werden. Die Reversibilität der Oxidation des Platin(II)-Komplexes ist dabei nur dann gegeben, wenn das nicht-koordinierende Amin deprotoniert vorliegt. Liegt es protoniert vor, so blockiert das Proton schlicht die Oxidation des Komplexes. Wie in Abbildung 70 gezeigt, gibt es einen spezifischen pH-Wert, ab welchem die Oxidation vollständig irreversibel blockiert wird. Die Koordination des Liganden aaz an Platin(II) kann dabei derart aufgefasst werden, als würde der Ligand dreifach „protoniert“ vorliegen. Dabei kann das Platin(II)-Kation, ebenso wie  $H^+$ , als Lewissäure aufgefasst werden, die zwei basische Zentren des Liganden durch die Koordination besetzt. Das dritte, an der Koordination nicht beteiligte Amin muss folglich einen  $pK_s$ -Wert besitzen, der sehr ähnlich des  $pK_{s,1}$  des freien Liganden aaz ist, tendenziell etwas saurer anzusehen, da das Platin(II)-Kation im Vergleich zu  $H^+$  als die stärkere Lewissäure eingestuft werden kann. Dies bedeutet für den hiesigen Fall, dass ein  $pK_s$ -Wert des nicht-koordinierenden Amins bei einem Wert von  $\sim 2$  liegt, was in der Tat sehr gut mit dem  $pK_{s,1}$  des freien Liganden übereinstimmt. Ferner kann gezeigt werden, dass die Reversibilität der Oxidation wieder hergestellt werden kann, indem hierzu einfach ein pH-Wert eingestellt wird, der zur Folge hat, dass das nicht-koordinierende Amin im Platin(II)-Komplex praktisch vollständig deprotoniert vorliegt (s. Abbildung 70). Diese Beobachtungen decken sich mit denen, die bei dem Liganden *cis*-dapi gemacht worden sind.

Es muss an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, dass sich die Potentiale der jeweiligen Peakströme bei unterschiedlichen pH-Werten leicht unterscheiden. Dies ist wahrscheinlich ein Effekt, der auf teilweise ablaufende Ligandenaustauschreaktionen zurückzuführen ist. So wurden die Messungen alle in wässriger 0.1 M KCl Lösung durchgeführt, jedoch dürfte klar sein, dass bei Oxidation des Platin(II)-Komplexes eine axiale Position (oktaedrische Koordinationsumgebung) nicht zwangsläufig durch ein Chloridion besetzt werden muss, sondern auch die Möglichkeit besteht, dass beispielsweise Wasser als Ligand diese Position einnimmt. An der Kernaussage zur Reversibilität ändert dieser Umstand unter praktischen Gesichtspunkten nichts, sodass dieser Umstand bei der Analyse der CV-Experimente in Kauf genommen werden kann.

## 2.2.6 Platinkomplexe mit dem Liganden dazol

### 2.2.6.1 Strukturaufklärung des Platin(IV)-Komplexes



Der Platin(IV)-Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$  wurde erstmals 2014 in einer vorangegangenen Arbeit<sup>[13]</sup> synthetisiert und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde eine neue Synthesemethode für den Komplex angewandt, die es erlaubt das Zielmolekül innerhalb weniger Stunden mit Ausbeuten bis zu 83 % herzustellen. Im Gegensatz zu den Liganden daza, aaz, tacn und *cis*-dapi besitzt dazol einen gemischten N,N,O-Donorsatz aus zwei endocyclischen Aminen und einer exocyclischen OH-Gruppe. Dabei ist die Alkoholfunktion für ein anderes Syntheseprotokoll verantwortlich. Die Synthese des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$  erfolgt durch Refluxieren einer äquimolaren Reaktionsmischung bestehend aus dem protonierten Liganden  $\text{H}_2\text{dazol}^{2+}$  und  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  für einen Zeitraum von mindestens 3 h. Während der Reaktion scheidet sich mit fortlaufender Reaktionszeit gelber Feststoff aus der Lösung ab. Hierbei handelt es sich um den Platin(IV)-Komplex mit einer neutralen Gesamtladung. Dieser wird nach Ende der Reaktionszeit abfiltriert und getrocknet. Es bedarf keinerlei weiterer Reinigungsschritte.

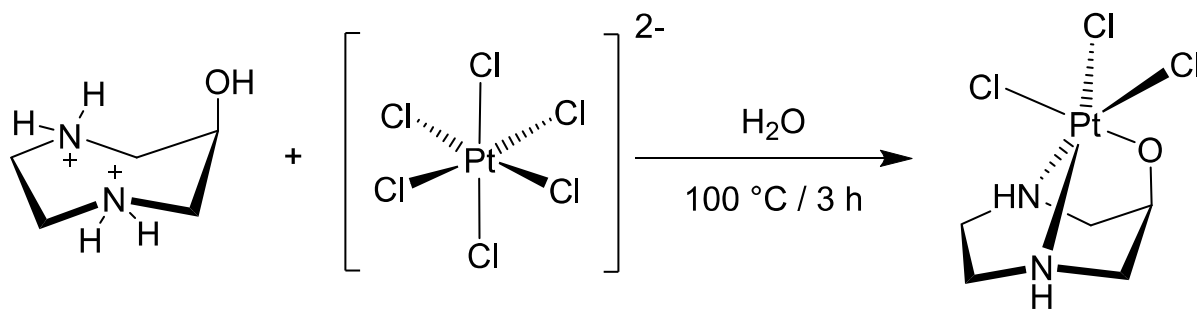


Abbildung 71: Schematische Darstellung der Synthese von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$  in saurer wässriger Lösung.

Die neutrale Gesamtladung des Platin(IV)-Komplexes ist für die geringe Löslichkeit und somit für die Ausscheidung aus der Reaktionslösung verantwortlich. Sie kommt durch die inhärente Deprotonierung der OH-Gruppe bei Koordination an das Platin(IV)-Kation zustande. Wie bereits im Kapitel über die Cobalt(III)-Komplexe gezeigt, wird die Alkoholfunktion des Liganden bei Koordination an ein Cobalt(III)-Ion sehr stark acidifiziert. Dieses Phänomen ist zudem für andere chelatisierende Liganden mit einem OH-Donor bekannt. Unter diesem Aspekt ist es da-

her nicht verwunderlich, dass eine solche Reaktion ebenfalls für das Platin(IV)-Kation zu beobachten ist. Zumal erwartet werden darf, dass die Acidifizierung hierbei nochmals stärker sein sollte, als dies ohnehin bei Cobalt(III)-Komplexen beobachtet wird. Es zeigt sich, dass selbst in konzentrierter Salzsäure der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})]$  sehr geringfügig löslich verbleibt, was darauf schließen lässt, dass sogar in diesem höchst aciden wässrigem Medium die Protonierung der koordinierenden OH-Gruppe nur zu einem geringen Anteil - falls überhaupt - stattfindet. Dies stellt naturgemäß ein praktisches Problem zur Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie dar, da nur ein geringer Anteil der Probe in Lösung geht und somit das Signal:Rausch Verhältnis nicht wirklich zufriedenstellend ist. Dennoch, für eine Charakterisierung des Komplexes mit  $^1\text{H}$ -NMR und HH-korrelierten Spektren ist die geringe Löslichkeit noch ausreichend, obwohl an dieser Stelle offen gesagt werden muss, dass das Signal:Rausch Verhältnis gerade noch so groß ist, dass eine grundlegende Zuordnung der Signale teilweise durchgeführt werden kann. Im Gegenzug ist die Konzentration der Probelösung weder für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren noch für  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren im Ansatz konzentriert genug, um daraus Informationen beziehen zu können.

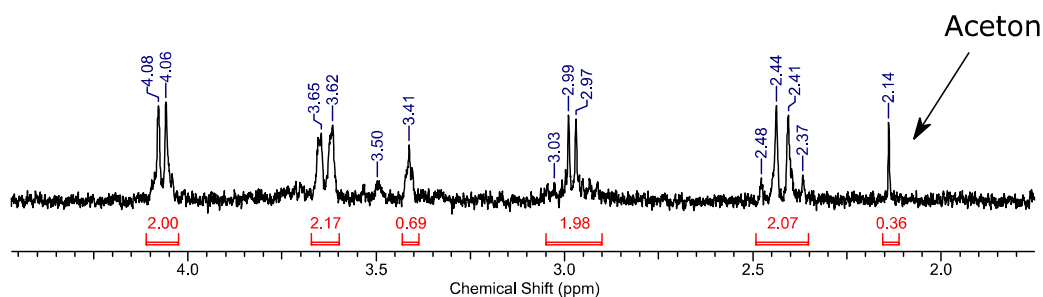


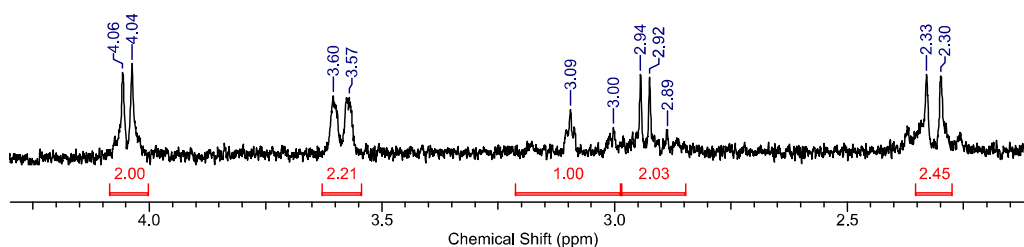
Abbildung 72:  $^1\text{H}$ -NMR von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$  in konzentrierter DCl. Referenz: Na-TMSP. Fremdsignal bei 2.14 ppm: Aceton.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum steht im Einklang mit einem  $C_s$ -symmetrischen Komplex, so wie er bei einer facialen Koordination des Liganden an Platin(IV) zu erwarten ist und zeigt fünf Signalgruppen, wovon das Signal bei 3.41 ppm dem aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kern am sekundären Kohlenstoffatom, das die  $-\text{OH}$  Gruppe trägt, zugeordnet werden kann. Das HH-korrelierte Spektrum zeigt zudem eine Kopplung der Signale bei 2.44 und 3.65 ppm und der Signale bei 2.99 und 4.08 ppm an. Dabei dürfte es sich um jeweils eine geminale Kopplung von axialen und äquatorialen aliphatischen Wasserstoffatome handeln. Das Signal bei 2.44 ppm zeigt zudem eine Flankierung durch zwei kleinere Signale, wobei es sich um  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten handeln könnte; soweit dies noch gemessen werden kann beträgt diese Kopplungskonstante etwa 45 Hz und würde zu  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten passen. Eine Kopplung mit dem Platin(IV)-Kation kann auch dafür

verantwortlich sein, dass das Signal bei 3.41 ppm eine Integration von kleiner 1 H anzeigt. Aus dem Platin(IV)-Komplex mit dem Liganden daza ist bekannt, dass der dortige positionelle gleiche  $^1\text{H}$ -Kern ausgeprägte Pt-Satelliten zeigt und das Signal entsprechend breiter integriert werden muss. In hiesigem Fall scheint es zumindest so, dass es sich um eine sehr ähnliche Situation handelt, allerdings ist aufgrund der geringen Intensität des Signals und des starken Rauschens eine eindeutige Klärung nicht möglich.

Die Protonierung bzw. Deprotonierung der koordinierenden OH-Gruppe ist auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Komplexes bei unterschiedlichen DCl-Konzentrationen zu sehen. So reagiert besonders der zur OH-Gruppe in direkter Nachbarschaft befindliche  $^1\text{H}$ -Kern auf die (zunehmende) Deprotonierung der OH-Gruppe, wenn statt in konzentrierter DCl in 0.1 M DCl gemessen wird. Befindet sich dieses Signal in  $\text{DCl}_{\text{konz.}}$  bei 3.41 ppm, so erscheint es in 0.1 M DCl bei 3.09 ppm (Abbildung 73). Diese Verschiebung kann nicht auf Lösemitteleffekte zurückgeführt werden und muss von der Änderung des Protonierungsgrades am koordinierenden O-Donor stammen. Alle anderen Signale erfahren hingegen eine bei weitem nicht so starke Änderung ihrer chemischen Verschiebung.

#### 0.1 M DCl



#### Konzentrierte DCl

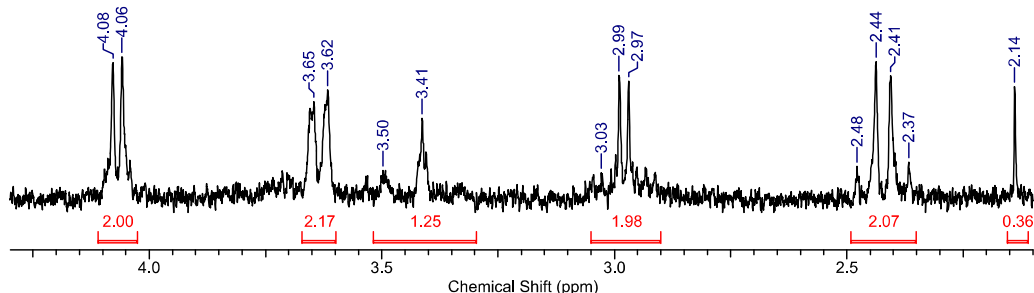
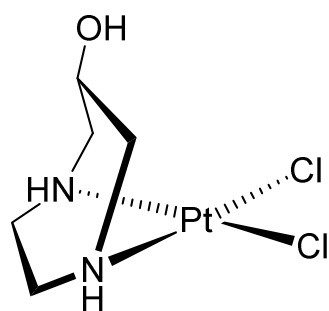


Abbildung 73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_1)]$  in 0.1 M DCl (oben) und konzentrierter DCl (unten).

### 2.2.6.2 Strukturaufklärung des Platin(II)-Komplexes



Der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dazol})\text{Cl}_2]$  wurde 2014<sup>[13]</sup> zum ersten Mal synthetisiert und mittels Kristallstrukturanalyse die Molekülstruktur des Komplexes im Festkörper bestimmt. Im Zuge der damaligen Charakterisierung wurde versucht die Struktur des Komplexes in Lösung aufzuklären. Dies scheiterte allerdings an Problemen aufgrund (i) der geringen Löslichkeit des ungeladenen Komplexes und (ii) an einer nicht vollends ausgereiften Syntheseroute zum entsprechenden Platin(II)-Komplex. Im Festkörper wurde für den Platin(II) dazol Komplex ausschließlich das achirale,  $C_s$ -symmetrische Isomer beobachtet.

Dieser Befund kann nun im Rahmen der hier vorliegenden Arbeiten bestätigt werden, da es erstmals möglich war, den Platin(II)-Komplex in Lösung grundsätzlich zu charakterisieren. Der Zugang zu diesem Komplex über die reduktive Syntheseroute in salzsaurer Lösung ist prinzipiell ähnlich zu den Platin(II)-Komplexen mit den hier verwendeten cyclischen Triaminliganden. Das Edukt, in diesem Fall der neutral geladene Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_{-1})\text{Cl}_3]$ , fällt aufgrund der geringen Löslichkeit in 0.1 M HCl als Suspension an und wird bei einer Temperatur von 50°C für 5-10 min gerührt. Der Umstand, dass der Platin(IV)-Komplex nicht in Lösung geht, erwies sich für die Synthese als kein großes Problem, da spätestens nach Zugabe an Zinkpulver, ein Großteil der Suspension in Lösung geht. Die Isolierung des Platin(II)-Komplexes erfolgte analog dem Vorgehen bei den restlichen Liganden durch Elution über einen konditionierten Kationenaustauscher (AAV 1). Da das Platin(II)-Kation exklusiv über beide endocyclischen Amine koordiniert wird und die nicht-koordinierende OH-Gruppe offensichtlich protoniert vorliegt, wird der Komplex bereits mit  $\text{H}_2\text{O}$  von dem Kationenaustauscher gespült. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt in wässriger Lösung genau drei Resonanzen bei 64.1, 59.5 und 55.5 ppm, was eindeutig für eine spiegelsymmetrische Koordination des quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexes spricht. Dies wird ebenfalls durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestützt, welches insgesamt fünf Signalgruppen enthält. Bei einem asymmetrischen Koordinationsmodus, also über ein endocyclisches Amin und die exocyclische Alkoholfunktion sollten neun Signale auftreten, da jedes aliphatische Wasserstoffatom diastereotop zu den übrigen  $^1\text{H}$ -Kernen wäre. Dies ist nicht zu beobachten. Das im  $^1\text{H}$ -NMR auffälligste und zugleich aufschlussreichste Signal befindet sich bei 4.39 ppm und zeigt eine Aufspaltung als ein triplettiertes Triplet mit Kopplungskonstanten von  $^3J = 9.3 \text{ Hz}$  und  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$  und einer Integration von 1 H.

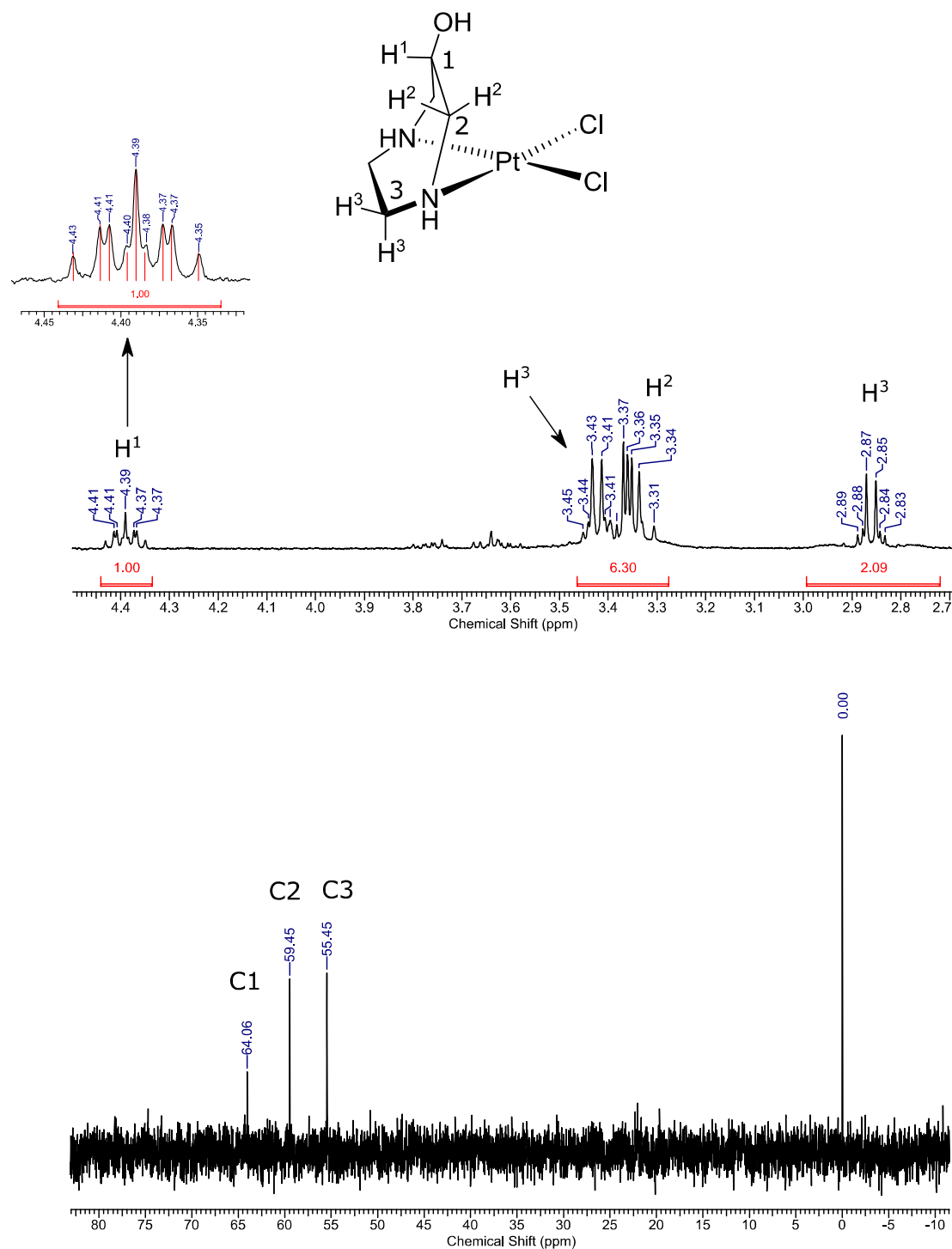


Abbildung 74:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dazol})\text{Cl}_2]$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP. Die Zuordnung der jeweiligen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erfolgte durch zusätzliche Auswertung von HH- und CH-COSY-Spektren. Das Signal des H<sup>1</sup>-Atoms ist vergrößert dargestellt; die roten Linien dienen zur Verdeutlichung der Feinstruktur (tt,  $^3J = 9.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ ).

Somit gehört dieses Signal klar zum aliphatischen Wasserstoffatom  $H^1$ , das am C(-OH) Atom (C1) gebunden ist. Es koppelt als einziger Kern mit jeweils 2 x 2 chemisch äquivalenten vicinalen  $^1H$ -Kernen ( $H^2$ ), sodass als Feinstruktur ein Triplett von Triplets zustande kommt. Die Kopplungskonstanten bewegen sich in einer sehr ähnlichen Größenordnung und besitzen für eine  $^3J$ -Kopplung durchaus große Werte, woraus geschlossen werden kann, dass die an der Koordination nicht beteiligte OH-Gruppe offenbar von der z-Achse des Platin(II)-Kations weg zeigt, andernfalls sollten deutlich kleinere Kopplungskonstanten resultieren, da die Atome  $H^1$  und  $H^2$  sich in einer gestaffelten Konformation mit jeweils zwei Torsionswinkeln um die  $60^\circ$  befinden würden. Im anderen Grenzfall würde der Ligand eine Boot-Konformation annehmen, mit der Folge, dass das Wasserstoffatom  $H^1$  mit den Wasserstoffatomen  $H^2$  eine gestaffelte Konformation einnehmen würde, wovon einer der beiden Torsionswinkel  $180^\circ$ , der andere  $60^\circ$  betragen würde. In einem solchen Fall sollten eine kleine und eine zweite, deutlich größere Kopplungskonstante resultieren. Da weder der eine noch der andere Fall genau so zu beobachten ist, wird die Konformation, die der Ligand bei Komplexbildung in Lösung einnimmt, irgendwo zwischen beiden Grenzfällen liegen. Für die Struktur in Lösung kann angenommen werden, dass hierbei eine gewisse Dynamik vorherrscht.

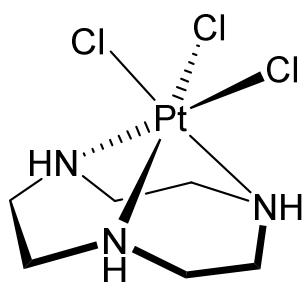
Durch zusätzliche Auswertung der zugehörigen HH- und CH-COSY-Spektren können die jeweiligen Wasserstoffatome zu den zugehörigen C-Atomen zugeordnet werden. Es ist jedoch nicht möglich zwischen axialen und äquatorialen H-Atomen zu unterscheiden, weswegen jeweils zwei diastereotope  $^1H$ -Kerne am gleichen Kohlenstoffatome die gleiche Nomenklatur erhalten (s. Abbildung 74). Wie bei den zuvor beschriebenen Platin(II)-Komplexen ist es ebenfalls schwierig  $^{195}Pt$ -Satelliten im  $^1H$ -NMR-Spektrum ausfindig zu machen, sodass keine Kopplungen angegeben werden. Ferner kann aufgrund der geringen Löslichkeit des neutral geladenen Komplexes kein Signal im  $^{195}Pt$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Versuche, durch Erhöhung des pH-Wertes die Löslichkeit des besagten Komplexes zu erhöhen, lieferten (i) keine Verbesserung der Löslichkeit und zeigten (ii) bei zu basischen Werten, dass die Spektren gänzlich verschieden und nicht mehr auswertbar waren. Es scheint plausibel zu sein, hierfür Ligandenaustauschreaktionen der Chloroliganden in Betracht zu ziehen, die bei entsprechend basischen pH-Werten gegen Hydroxidionen ausgetauscht werden können.

### 2.2.7 Platinkomplexe mit dem Liganden tacn

Platinkomplexen der Oxidationsstufen +II und +IV mit dem Liganden tacn kommt eine besondere Bedeutung zu. Sie zählen mit den Platinkomplexen des Liganden tach (= all-*cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan) zu den ersten, deren koordinationschemische Eigenschaften mit facial koordinierenden, cyclischen Triaminliganden beschrieben worden sind. Wieghardt et al.<sup>[54]</sup> beschrieben bereits 1983 grundlegende Eigenschaften des Liganden mit Platin(II)- und Platin(IV)-Kationen. Es vergingen mehr als 30 Jahre, bis Wada et al.<sup>[57]</sup> einige elektrochemische Eigenschaften des Liganden in mehreren Platinkomplexen untersuchten. Im Zuge der Aufklärung des Mechanismus der Oxidation des Platin(II) tacn 1:1 Komplexes mittels Sauerstoff veröffentlichten Hambley und Davies im Jahr 1998<sup>[53]</sup> eine höchst interessante Kristallstruktur, in der zwei facial koordinierte Pt(IV):tacn Einheiten inversionssymmetrisch durch zwei Sauerstoffmoleküle miteinander verbunden sind.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es die (zum Teil) bekannten Komplexe systematisch zu untersuchen. Hierzu zählt insbesondere deren genaue Beschreibung in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und Dokumentation bisher fehlender Daten. Ferner sollte der Ligand einem Vergleich mit den zuvor eingesetzten Liganden dienen, um eine Vorstellung darüber zu bekommen, wie sich die Struktur gewisser Liganden auf koordinationschemische Eigenschaften mit Platin(II) und Platin(IV) auswirken. In diesem Kapitel werden Eigenschaften der Platin(II/IV):tacn 1:1 Komplexe beschrieben und detaillierter untersucht.

#### 2.2.7.1 Strukturaufklärung des Platin(IV)-Komplexes



Die Synthese des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  gestaltet sich regelrecht nach der standardisierten Syntheseroute für Platin(IV) 1:1 Komplexe (AAV 4). Es resultieren Ausbeuten von bis zu 55 %. Dies ist im Vergleich zu den restlichen Platin(IV)-Komplexen deutlich weniger. Die Ursache hierfür konnte nicht ermittelt werden. Fest steht, dass der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  eine signifikant geringere Löslichkeit aufweist als die restlichen Platin(IV)-Komplexe.

Der Ligand tacn ist für die Bildung exzeptionell stabiler Übergangsmetallkomplexe bekannt. Bei der Synthese wird beobachtet, dass bei Vermengen des Liganden mit dem Platinprecursor ein oranger Feststoff aus der Lösung ausfällt. Im Laufe der Reaktion bildet sich erneut eine



klare, gelbe Lösung. Anstrengungen wurden unternommen diesen Feststoff direkt und ohne weitergehende Aufarbeitung kristallographisch zu charakterisieren. Eine unternommene Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass die Struktur gelöst werden kann, die Verfeinerung des Strukturmodells sich allerdings derart schwierig gestaltet, dass ausschließlich eine qualitative Aussage bezüglich der Zusammensetzungen abgegeben werden kann. Es handelt sich dabei um einen Platin(IV):tacn 1:1 Komplex, der als Gegenion Hexachloroplatinat(IV) besitzt. Dieser Befund wird auch durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestützt. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist allerdings nochmals schlechter als die des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  mit Chlorid als Gegenion. Diese Beobachtung wurde in der Literatur nicht erwähnt, aus welchen Gründen auch immer. Fest steht allerdings, dass die Affinität des Liganden tacn gegenüber dem Platin(IV)-Kation dermaßen groß ist, dass der 1:1 Komplex sich bereits direkt nach Vermengen beider Eduktlösungen bei Raumtemperatur bildet. Dieses Verhalten konnte exklusiv nur bei dem Liganden tacn beobachtet werden und ist ein klares Indiz für eine ausgesprochen hohe Komplexstabilität, die sich u.a. in der Kinetik der Komplexbildung niederschlägt.

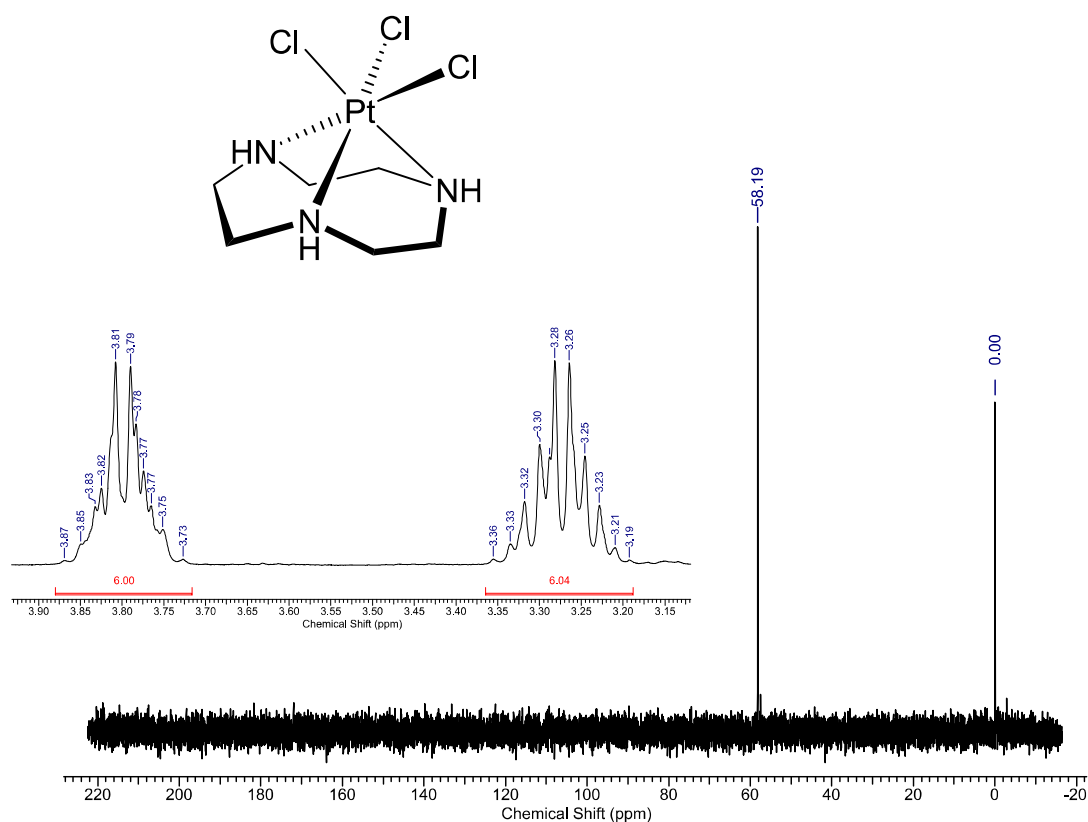
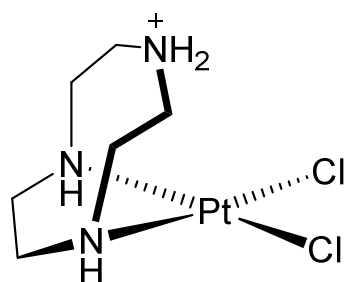


Abbildung 75:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP.

Die Charakterisierung des entsprechenden Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  gestaltet sich relativ einfach. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Platin(IV)-Komplexen besitzt der Komplex die Punktgruppe  $C_{3v}$ , sodass im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei 58.2 ppm resultiert. Aufgrund der stark eingeschränkten Flexibilität des Liganden bei facialer Koordination an Platin(IV) werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur zwei Resonanzen für die beiden diastereotopen Wasserstoffatome der Methylengruppen beobachtet. Da jede weitere Methylengruppe symmetrieäquivalent ist, resultieren nur die beiden Resonanzen. Diese zeigen sich als zwei Multipletts bei 3.80 ppm und 3.27 ppm. Die Integrale der Flächen stehen exakt im Verhältnis 1:1. Im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum zeigt sich zudem genau eine Resonanz (s. Experimenteller Teil und Spektrenanhang). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können aufgrund der Multiplettstruktur beider Signale keine  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten erkannt werden.

### 2.2.7.2 Strukturaufklärung des Platin(II)-Komplex



Die Synthese des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Htacn})\text{Cl}_2]^+$  erfolgt nach der standardisierten Syntheseroute (AAV 5) für Platin(II) 1:1 Komplexe ausgehend von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  mit Ausbeuten von bis zu 80 %. Die Löslichkeit in wässriger Lösung ist als leicht besser im direkten Vergleich mit dem korrespondierenden Platin(IV)-Komplex einzustufen. Der Komplex ist in seiner protonierten Form li-

teraturbekannt und seine Festkörperstruktur wurde in einer Einkristallstrukturanalyse von Davies et al. bereits im Jahr 2000<sup>[77]</sup> beschrieben.

Aufgrund des exklusiv endocyclischen N-Donorsatzes des Liganden tacn kann bei der Synthese des Platin(II)-Komplexes nur ein einziges Isomer entstehen. Der so gebildete Platin(II)-Komplex erfährt hierdurch eine Symmetrierniedrigung hin zur Punktgruppe  $C_s$ . Dieser Verlust an Symmetrieelementen macht sich entsprechend in den NMR-Spektren bemerkbar (s. Abbildung 76). So sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale zu erkennen, was somit in sehr schöner Weise die Bildung des Platin(II)-Komplexes anzeigt. Aufgrund der vorhandenen Spiegelebene im Komplex sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sechs Signalgruppen zu erkennen, die von den jeweiligen Wasserstoffatomen der drei nicht-symmetrieäquivalenten Methylengruppen stammen. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich nur als Multipletts beschreiben, sodass eine detaillierte Zuordnung nicht erfolgen kann.

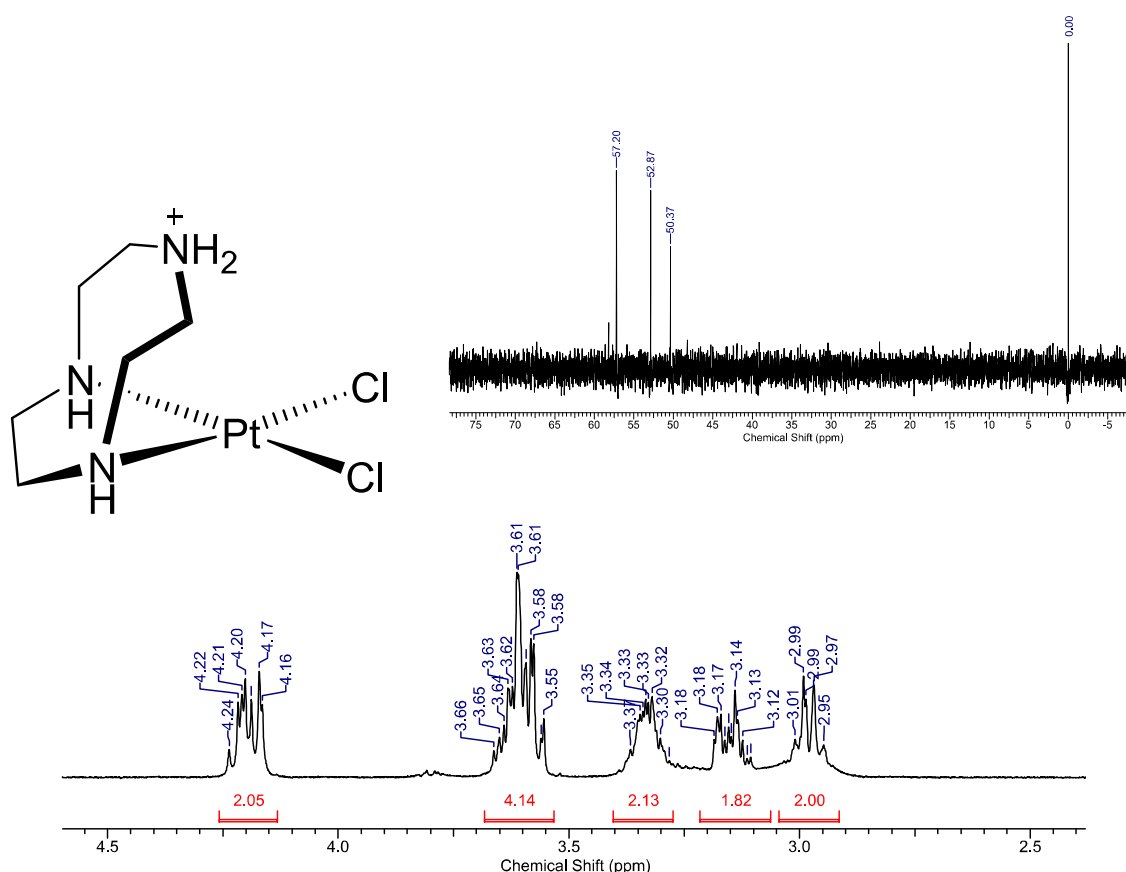


Abbildung 76:  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von  $[Pt^{II}(Htacen)Cl_2]^+$  in 0.1 M DCl. Referenz: Na-TMSP.

Wie bereits für alle bisher beschriebenen Platin(II) 1:1 Komplexe können auch in diesem Fall keine  $^{195}Pt$ -Satelliten beobachtet werden. Das Multiplett im Bereich von 3.66 - 3.55 ppm besteht aus den Signalen zweier diastereotoper, aliphatischer Wasserstoffatome, was im HH-korrelierten Spektrum ebenfalls eindeutig zu erkennen ist.

Die von Wieghardt et al. beschriebenen Beobachtungen, dass beim Vermischen äquimolarer Mengen Ligand und  $K_2PtCl_4$  pinke Kristalle ausfallen, konnte unter keinen Umständen beobachtet werden. Auch zeigen hiesige Beobachtungen bei der Reaktion zwischen  $K_2PtCl_4$  und dem Liganden einen anderen Reaktionsverlauf, als dies von den Autoren dargestellt ist. Diese Befunde werden in einem separaten Kapitel über die Aufklärung von Disproportionierungsreaktionen näher beleuchtet.

### 2.2.7.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Wada et al. haben 2015 erste Daten für Redoxeigenschaften des Redoxpaares  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{tacn})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$  durch cyclovoltammetrische Untersuchungen geliefert. Im Fokus stand dabei nicht der genannte Komplex, sondern ein Derivat mit dem bidentat koordinierten bipy (= 2,2'-Bipyridin).

Das CV-Diagramm des  $\text{Pt}^{\text{IV/II}}$  Komplexes zeigt bei  $\text{pH} = 4.7$  quasi-reversibles Verhalten. Der kathodische Peakstrom ist zudem proportional zu der Wurzel der scan-Geschwindigkeit, was somit anzeigt, dass es sich bei dem Redoxvorgang an der Elektrodenoberfläche um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt (s. Abbildung 77). Zur Aufnahme der unterschiedlichen Diagramme wurden mehrere Elektroden getestet (Pt, GC, Au); nur bei der Au-Elektrode konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Zuvor wurden jeweils CV-Diagramme der reinen Elektrolytlösung (i) bei unterschiedlichen Potentialfenstern und (ii) bei unterschiedlichen pH-Werten gemessen, um potentielle redoxaktive Verunreinigungen im Vorfeld erkennen zu können. Bei sauren pH-Werten der Elektrolytlösung (KCl, HCl) trat ein reversibles Redoxpaar mit vergleichsweise großen Peakströmen in Erscheinung, dessen Maximum des kathodischen Peakstroms sich bei  $\sim -400$  mV befindet und wieder bei leicht sauren bis neutralen pH-Werten verschwindet. Diese Erscheinung hat nichts mit dem untersuchten Platinkomplex zu tun und stört die Messung nicht direkt, da die Peakströme des Komplexes und des nicht näher spezifizierten redoxaktiven Teilchens ausreichend separiert voneinander sind.

Der kathodische Peak ( $E_{\text{pc}} = -112$  mV), der von der Reduktion des eingesetzten Platin(IV)-Komplexes resultiert, ist klar mit dem anodischen ( $E_{\text{pa}} = 206$  mV) gekoppelt, da eine Oxidation nur dann zu beobachten ist, sofern der negative Potentialbereich durchlaufen worden ist und sich an der Elektrodenoberfläche der Platin(II)-Komplex gebildet hat. Das CV-Diagramm weist eine große Peakseparation mit  $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 206 \text{ mV} - (-112 \text{ mV}) = 318 \text{ mV}$  auf. Genau wie bei den Platinkomplexen mit den Liganden *cis*-dapi und aaz spiegelt die große Separation einen Wechsel der Koordinationsumgebung des Platinkations beim Wechsel seiner Oxidationsstufe wider. (Sofern es in diesem Zusammenhang sinnvoll ist, kann ein  $E_{1/2} = 47$  mV angegeben werden.) Das quasi-reversible Verhalten ist allerdings ebenso abhängig vom pH-Wert, wie dies bereits für die beiden Beispiele mit den Liganden *cis*-dapi und aaz gezeigt wurde.

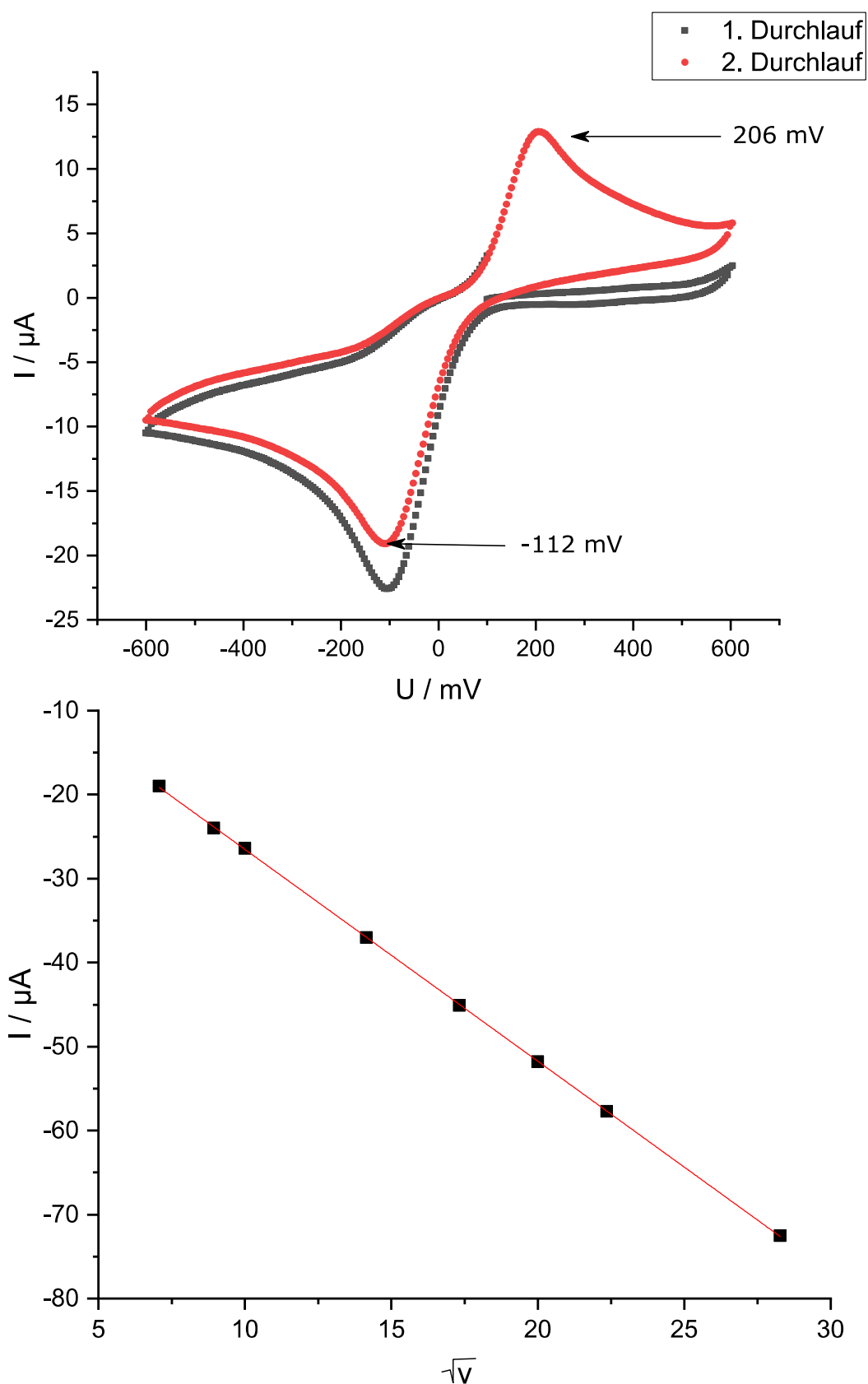


Abbildung 77: CV-Diagramm des Redoxpaares  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{tacn})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$  bei  $\text{pH} = 4.7$ . Aufgenommen mit einer Au-RDE bei einer scan-Geschwindigkeit von  $50 \text{ mV/s}$  in  $0.1 \text{ M KCl}$  Elektrolytmedium. Der kathodische Peakstrom ist zudem proportional zur Wurzel der scan-Geschwindigkeit ( $I_{\text{pc}} \sim \sqrt{v}$ ) mit  $R^2 = 0.99996$ .

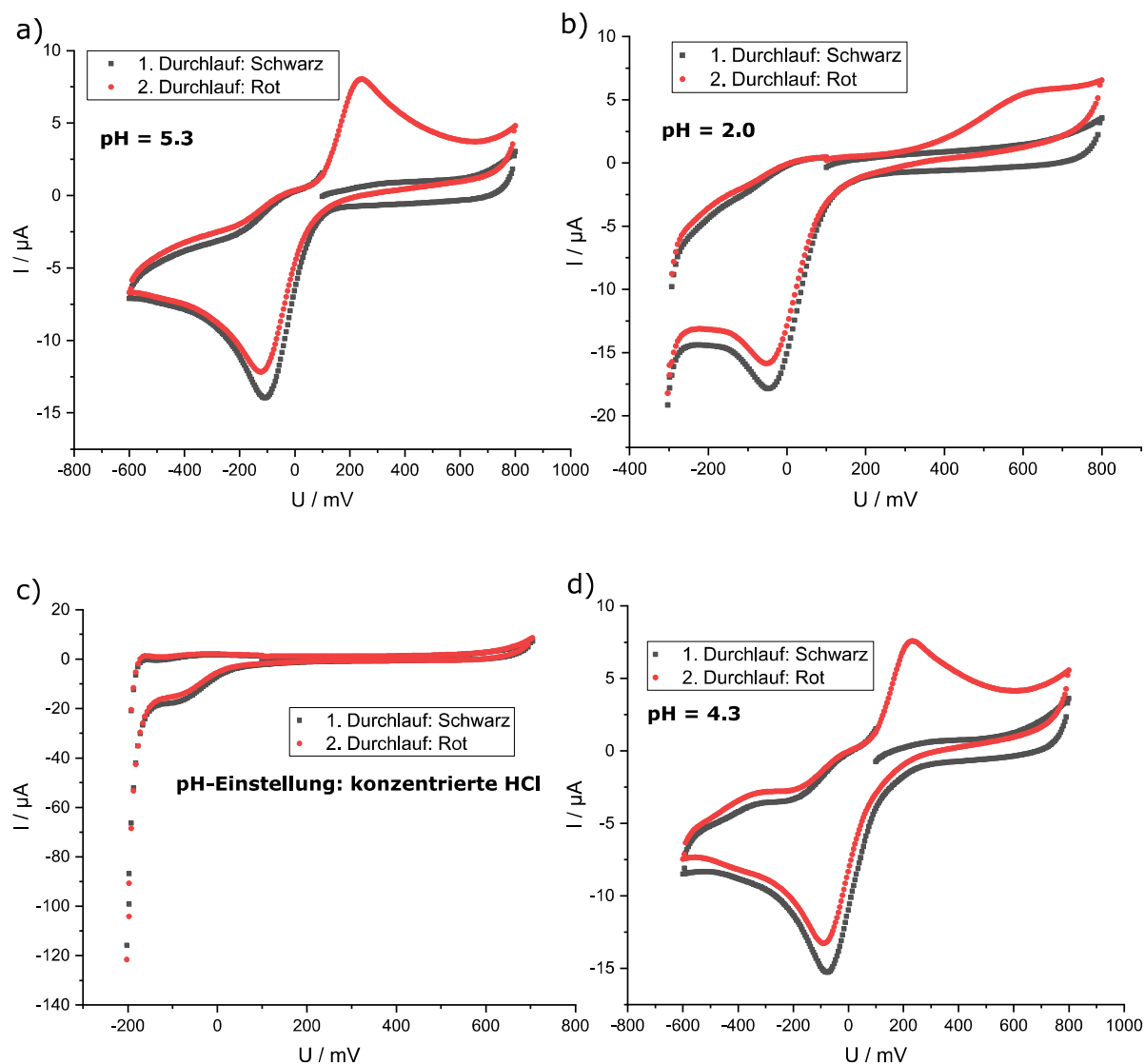


Abbildung 78: CV-Diagramme der Platin(II/IV)-Komplexe mit dem Liganden tacn bei unterschiedlichen pH-Werten. Gemessen wurde an einer Au-RDE bei jeweils 100 mV/s. Bei allen CV-Diagrammen handelt es sich um ein und dieselbe Probe, deren pH-Wert in der Reihenfolge von a) bis d) eingestellt worden ist (HCl, KOH).

Abbildung 78 zeigt CV-Diagramme bei ausgewählten pH-Werten. Es ist ersichtlich, dass es auch für den Liganden tacn einen pH-Schwellenwert gibt, ab welchem die Oxidation des generierten Platin(II)-Komplexes vollständig gehemmt wird. Auch hier gilt, dass dieser pH-Wert mit dem ersten  $pK_{s,1}$ -Wert des Liganden tacn ( $pK_{s,1} < 2$ ) nahe zusammenhängen muss. Dies resultiert, wie schon bereits an entsprechenden Stellen zuvor diskutiert worden ist, aus dem Umstand, dass das Platin(II)-Kation als „Protonersatz“ betrachtet werden kann, welches sozusagen stellvertretend für zwei Protonen, zwei basische Donoratome innerhalb des Liganden durch die bidentate Koordination beansprucht/blockiert. Zeigt sich bei Abbildung 78 a) noch ein quasi-reversibles Redoxpaar der Platinspezies, so ist zu erkennen, dass ab einem pH = 2 (Abbildung 78 b) die Oxidation bereits in Teilen stark gehemmt wird. Eine vollständige Hemmung der

Oxidation des Platin(II) tacn-Komplexes konnte erst bei Einsatz von konzentrierter(!) HCl beobachtet werden (Abbildung 78 c), ein extrem saures Medium. Selbst bei einem  $\text{pH} = 1$  und  $\text{pH} = 0$  war immer noch eine gehemmte, aber dennoch vorhandene Oxidation zu beobachten. Der  $\text{p}K_{\text{s},1}$  des Liganden tacn wird in der Literatur mit einem Wert  $< 2$  (für  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte: s. Tabelle 18, S. 87) angegeben. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte  $< 2$  mit potentiometrischen Methoden nicht genauer bestimmt werden können, da sich solche Werte im Grenzbereich zu sehr starken Säuren bewegen. In diesem Fall kann nun durch Auswertung der CV-Experimente gesagt werden, dass die erste Deprotonierungskonstante für den Liganden derart sauer sein muss, dass erst bei Einsatz von konzentrierter HCl das nicht-koordinierende Amin in solchem Umfang protoniert wird, dass eine vollständige Hemmung der Oxidation des Platin(II)-Komplexes zum korrespondierenden Platin(IV)-Komplex beobachtet werden kann. Die Hemmung der Oxidation ist auch in diesem Fall rückgängig zu machen, in dem schlicht ein geeigneter pH-Wert (Abbildung 78 d) eingestellt wird, bei welchem das nicht-koordinierende Amin im Platin(II)-Komplex wieder deprotoniert vorliegt. Dabei stellt sich die Reversibilität instantan bei Justierung des pH-Wertes ein, ohne etwaige Wartezeiten oder sonstige, zusätzliche Operationen. Dies spricht folglich für eine schnelle Reaktion, so wie es für eine simple Säure-Base-Reaktion an dem nicht-koordinierenden Amin erwartet werden kann.

Diese Beobachtung erklärt dementsprechend auch die leichte Isolierung des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Htacn})\text{Cl}_2]^+$ , der durch Reduktion von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  in salzsaurer Lösung zugänglich ist. Durch den sauren pH-Wert wird eine Oxidation, selbst beim Einengen am Rotationsverdampfer bei  $60^\circ\text{C}$ , unterdrückt.

Diese Ergebnisse werden nochmals im Kapitel der Aufklärung von Disproportionierungsreaktionen bei Einsatz von Tetrachloroplatinat(II) mit facial koordinierenden Liganden aufgegriffen und miteinander in Zusammenhang gebracht.

### 2.2.8 Zusammenfassung und Fazit für 1:1 Platinkomplexe

Komplexe mit Platin in den Oxidationsstufen +II und +IV mit den facial koordinierenden Liganden *cis*-dapi, daza, dazol, aaz und tacn im Verhältnis 1:1 (M:L) können nun reproduzierbar und ohne Nebenreaktionen synthetisiert und isoliert werden. Dies beruht auf Synthesemethoden, die erstmals in dieser Arbeit ausgearbeitet und erfolgreich im präparativen Maßstab angewendet werden konnten. Besonders die Tatsache, dass die - aufgrund von Disproportionierungsreaktionen - generell schwer zugänglichen Platin(II)-Komplexe mit facial koordinierenden Liganden nun mit relativ einfachem Aufwand synthetisiert werden können, ist ein nicht zu unterschätzendes präparatives Werkzeug. Es konnte gezeigt werden, dass facial koordinierende Liganden in Platin(II)-Komplexen nicht per se zu den korrespondierenden Platin(IV)-Komplexen oxidiert werden können, sondern dass eine solche Reaktion stark pH-abhängig ist. Dies ist eine vollkommen neue Erkenntnis, die bis dato im Bereich der Platinchemie nicht in Erwägung gezogen worden ist und nicht die nötige Aufmerksamkeit bekam, die ihr tatsächlich zustehen sollte.

Aufgrund des nun sehr guten präparativen Zugangs zu diesen Komplexen, konnten diese zum einen, wo noch nicht geschehen, mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Zudem wurden die Strukturen entsprechender Komplexe in Lösung mit Hilfe von NMR-Spektroskopie detailliert charakterisiert. Im Besonderen konnten hierzu Daten gesammelt werden, die bis dato keinerlei Aufmerksamkeit erlangten und - noch viel wichtiger - konnten Eigenschaften und auftretende Phänomene der Komplexe in Abhängigkeit der Ligandstruktur - sprich des Ligandendesigns - diskutiert und näher beleuchtet werden.

Nach Abschluss dieser Arbeit sind alle Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II und +IV mit den Liganden *cis*-dapi, daza, aaz, dazol und tacn im Verhältnis M:L = 1:1 mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert - mit Ausnahme des Platin(II) *cis*-dapi Komplexes, der über beide endocyclischen Amine koordiniert vorliegt und dessen asymmetrisches Pendant stattdessen auskristallisiert werden konnte. Dies liefert entsprechend eine gute Übersicht über (i) die Bindungsparameter in den jeweiligen Komplexen und zeigt (ii) Charakteristika für die unterschiedlichen Liganden im Sinne einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Eine Zusammenfassung wichtiger struktureller Parameter der 1:1 Komplexe ist in Tabelle 25 zu finden.



Tabelle 25: Zusammenfassung wichtiger struktureller Parameter der 1:1 Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexe mit den Liganden *cis*-dapi, daza, aaz, dazol und tacn

Komplex	Pt-N <sub>exo</sub> (min, max, mittel) in Å	Pt-N <sub>endo</sub> (min, max, mittel) in Å	Pt-Cl (min, max, mittel) in Å	Puckering-Parameter			
				q <sub>2</sub> in Å	q <sub>3</sub> in Å	φ <sub>2</sub> in °	φ <sub>3</sub> in °
[Pt <sup>IV</sup> ( <i>cis</i> -dapi)Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [a]	2.0397(17) 2.0494(18) 2.0446	2.0562(19)	2.3039(6) 2.3295(6) 2.3135	0.2	0.6	2	-
C <sub>1</sub> -[Pt <sup>II</sup> (H <i>cis</i> -dapi)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [b]	2.024(9) (Pt1) 2.031(8) (Pt2) 2.028	2.035(9) (Pt2) 2.048(9) (Pt1) 2.042	2.305(2) (Pt1) 2.309(3) (Pt1) 2.307	0.3	0.6	325	-
[Pt <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> <i>cis</i> -dapi)Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [a]	-	2.0628(19)	2.2983(6) 2.3090(7), <i>trans</i> N 2.3026	0.02	0.53	356	-
[Pt <sup>IV</sup> (daza)Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [b]	2.031(3)	2.060(3) 2.071(3) 2.066	2.3056(9) 2.3174(10) 2.3123	0.6	0.7	182	0
[Pt <sup>II</sup> (Hdaza)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [b]	2.032(12)	2.037(12)	2.314(4) 2.316(3) 2.315	0.4	0.7	42	69
[Pt <sup>IV</sup> (aaz)Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [c]	2.051(5)	2.073(5) 2.085(6) 2.079	-	0.6	0.7	178	359
[Pt <sup>II</sup> (aaz)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [c]	2.037(3)	2.039(3)	2.28(2) 2.383(5) 2.33	0.5	0.7	62	80
[Pt <sup>IV</sup> (dazolH <sub>1</sub> )Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [a]	Pt-O <sub>exo</sub> : 1.9834(16)	2.056(2) 2.065(2) 2.061	2.3149(7) 2.3354(7) 2.3252	0.6	0.7	172	358
[Pt <sup>II</sup> (dazol)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [a]	-	2.0266(11) 2.0291(14) 2.0279	2.3025(4) 2.3061(5) 2.3043	1.2	0.1	181	357
[Pt <sup>II</sup> (Htacn)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [d]	-	2.022 2.026 2.024	2.300 2.309 2.305	-	-	-	-
[Pt <sup>IV</sup> (tacn)Cl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [e]	-	2.044(2) 2.046(2) 2.045	2.3156(7) 2.3230(7) 2.324	-	-	-	-

[a] aus Literatur<sup>[13]</sup>; [b] diese Arbeit; [c] aus Literatur<sup>[64]</sup>; [d] aus Literatur<sup>[77]</sup>; [e] aus Literatur<sup>[57]</sup>. Anmerkung: Puckering-Parameter zwischen dem Liganden *cis*-dapi und der Komplexe auf Basis von Diazepan können nicht miteinander verglichen werden, da es sich um unterschiedliche Ringgrößen handelt.

Die Strukturparameter der Platinkomplexe zeigen ein eindeutiges Schema in den unterschiedlichen Bindungslängen zwischen den N-Donoren und den Chloroliganden. Werden zudem die Platinkomplexe mit den diazepanbasierten Liganden (daza, aaz und dazol) betrachtet, so bleibt festzuhalten, dass die Konformationen der Liganden bei vollständiger facialer Koordination nahezu identisch sind. Die entsprechenden Puckering-Parameter sind praktisch gleich. Bei einer bidentaten Koordination nehmen die Liganden daza und aaz eine sehr ähnliche Konformation ein. Der geringe Unterschied ergibt sich wahrscheinlich daraus, dass im Falle des [Pt<sup>II</sup>(Hdaza)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> das nicht-koordinierende Amin protoniert und in [Pt<sup>II</sup>(aaz)Cl<sub>2</sub>] deprotoniert

vorliegt. Der entsprechende Komplex mit dazol zeigt eine bidentate Koordination über beide endocyclischen Amine, was sich in deutlich anderen Puckering-Parametern für diesen Komplex bemerkbar macht. Die Pt-N-Bindungslängen sind ausnahmslos alle kleiner als die Pt-Cl-Bindungslängen. Dies gilt insbesondere auch für den monodentat koordinierten  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  Komplex<sup>[13]</sup>, für den eine Pt-N<sub>endo</sub> Bindungslänge von 2.063 Å gefunden wird. Dies ist dem *trans*-Einfluss (thermodynamische Größe) geschuldet. Der hierzu *trans*-ständige Chloroligand liegt mit 2.309 Å im absoluten Normbereich für alle dokumentierten Pt-Cl-Bindungslängen der Platin 1:1 Komplexe.

Auswertungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe zeigten, dass Platinsatelliten in der Regel nur für Platin(IV)-Komplexe beobachtet werden können; eine Ausnahme hiervon stellt der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  dar, für den keine Satelliten im <sup>1</sup>H-NMR zu sehen sind. Prinzipiell gilt, dass bei facialer Koordination bei Platin(IV)-Komplexen die Rigidität der Liganden am größten ausgeprägt ist bzw. anders gesagt, ihre Flexibilität stark eingeschränkt ist. Bei einem Wechsel der Oxidationsstufe des Platinkations von +IV zu +II ändert sich zwangsläufig die Koordinationsumgebung von oktaedrisch zu quadratisch-planar, sodass die potentiell facial koordinierenden Liganden somit nicht mehr in der Lage sind ihren vollständigen Donorsatz an der Koordination beteiligen zu können. Im Endeffekt resultiert eine bidentate Koordination. Dies hat mitunter zur Folge, dass durch die bidentate Koordination der Ligand bei weitem nicht mehr so rigide in seiner Konformation ist wie in dem korrespondierenden Platin(IV)-Komplex. Bei der Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte festgestellt werden, dass <sup>195</sup>Pt-Satelliten nur dann beobachtet werden, wenn - laut Karplus-Beziehung - ein günstiger Torsionswinkel zwischen entsprechendem <sup>1</sup>H-Kern und dem Platinkation eingenommen werden kann. Mitunter am besten ist dies bei dem Liganden *cis*-dapi ausgeprägt. Bei den Liganden daza und aaz können ebenfalls solche Rückschlüsse gezogen werden. Platinkomplexe des Liganden dazol sind schlichtweg zu schlecht löslich in wässrigen Lösemitteln, sodass sie keinen Beitrag zur Diskussion liefern konnten. Hingegen konnten bei Komplexen des Liganden tacn keinerlei <sup>195</sup>Pt-Satelliten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden, obwohl dies theoretisch möglich sein müsste. Außer Frage steht, dass in genau dieser Reihenfolge der aufgezählten Liganden die Rigidität dieser bei facialer Koordination an Platin(IV)-Kationen aufgrund der Ringgröße abnimmt. Dies gilt ferner insbesondere für die korrespondierenden Platin(II)-Komplexe. Es scheint, als ob das Auftreten von <sup>195</sup>Pt-Satelliten mit zunehmender Flexibilität des Liganden im Komplex abnimmt. Dass solche Satelliten in Platin(II)-Komplexen auftreten, ist hinlänglich

bekannt<sup>[75,78–80]</sup> und kann daher nicht auf einen Effekt der Oxidationsstufe +II beim Platinkation zurückgeführt werden.

Mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen an den Komplexen  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$ ,  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$  und  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$  in wässriger Lösung konnten (i) Redoxpotentiale der korrespondierenden Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexe bestimmt und (ii) gezeigt werden, dass es in Abhängigkeit des Liganden für jeden Platin(II)-Komplex einen pH-Schwellenwert gibt, der bei Unterschreitung eine Oxidation des Platin(II)-Komplexes zum korrespondierenden Platin(IV)-Komplex bei Raumtemperatur nicht mehr ermöglicht.

Tabelle 26: CV-Daten für die Redoxpaare  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$ ,  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{aaz})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$  und  $[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{tacn})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$  in wässriger Lösung mit 0.1 M KCl als Leitelektrolyt. Gemessen wurde an einer Au-RDE bei Raumtemperatur und einer scan-Geschwindigkeit von 50 mV/s

Redoxpaar	$E_{\text{pc}} / \text{mV}$	$E_{\text{pa}} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$	pH-Schwelle	$R^2$
$[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$	-122	371	493	3.1	0.99767
$[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{aaz})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$	-57	507	564	2.0	0.99955
$[\text{Pt}^{\text{IV/II}}(\text{tacn})\text{Cl}_{3/2}]^{+/0}$	-112	206	318	$\sim -1^{[\text{d}]}$	0.99996

[a]: pH = 4.5; [b]: pH 4.6; [c] pH = 4.7; [d]: Die Hemmung der Oxidation zeigte sich erst bei Einsatz von konzentrierter HCl zur pH-Einstellung der Messlösung. Da mindestens halbkonzentrierte HCl ( $\sim 6 \text{ M}$ ) eingesetzt worden ist, wird der Wert mit einem Schätzwert angegeben, der tendenziell noch eher unterschritten werden muss. Da sich dieser im Bereich von 6 bis 12 M nicht groß im Verhältnis der pH-Skala ändert, wird dieser mit ca. -1 angegeben.

Da die Koordinationsumgebung des Platinkations von dessen Oxidationsstufe abhängig ist, zeigen sich entsprechend große Peakseparationen für die Redoxpaare, die auf ein nicht-Nernst-sches Verhalten bei dem 2-Elektronenprozess schließen lassen. In allen Fällen handelt es sich um diffusionskontrollierte Prozesse an den Elektrodenoberflächen, da die Auftragung des kathodischen Peakstroms gegen die Wurzel der scan-Geschwindigkeit lineares Verhalten aufweist. Ferner sprechen die Formalpotentiale der jeweiligen Redoxpaare dafür, dass die Oxidationsstufe +IV am stärksten durch den Liganden tacn stabilisiert wird, gefolgt von *cis*-dapi und am schwächsten vom Liganden aaz. Dies deckt sich mit dem allgemeinen Trend der literaturbekannten Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen mit den jeweiligen Liganden. Ferner zeigen die CV-Daten, dass eine Oxidation des Platin(II)-Komplexes nur dann stattfindet, sofern das nicht-kordinierende Amin deprotoniert vorliegt. Der  $pK_s$ -Wert dieses Amins liegt im Bereich des „freien“ vollständig protonierten Liganden, was sich deutlich in den pH-Schwellenwerten für die einzelnen Komplexe zeigt. Die Hemmung der Oxidation ist zudem reversibel,

wozu einfach ein geeigneter pH-Wert eingestellt werden muss, bei welchem das nicht-koordinierende Amin deprotoniert vorliegt und somit in der Lage ist wieder facial zu koordinieren.

In der Literatur wird die leichte Oxidierbarkeit von Platin(II)-Komplexen mit facial koordinierenden Liganden beschrieben. Dieses allgemein akzeptierte Konzept sollte nun dahingehend erweitert werden, dass eine solche Reaktion (i) abhängig vom koordinierenden Liganden und folglich (ii) abhängig vom pH-Schwellenwert ist, ab dem erst eine solche Oxidation beobachtet werden kann. Die Aufdeckung der pH-Abhängigkeit der Oxidation der Platin(II)-Komplexe mit potentiell facial koordinierenden Liganden steht zudem im völligen Einklang mit der in dieser Arbeit ausgearbeiteten Synthesemethode für Platin(II)-Komplexe durch Reduktion der korrespondierenden Platin(IV)-Komplexe in salzsaurer Lösung mittels Zinkpulver. Durch Synthese in salzsaurem Medium wird ein gebildeter Platin(II)-Komplex instantan am nicht-koordinierenden Amin protoniert, sodass eine Oxidation effektiv gehemmt wird. Dies erklärt auch, warum selbst bei Isolation der Platin(II)-Komplexe aus wässrigem Medium durch Einengen am Rotationsverdampfer bei 60°C keine Oxidation beobachtet wird.

## 2.3 Platin 1:2 Komplexe der Oxidationsstufe +IV

Der Komplex  $\text{trans}[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$  wurde 2014 synthetisiert, isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert<sup>[13]</sup>. Es handelt sich dabei um das erste bekannte Beispiel eines facial koordinierenden Liganden, der an Platin(IV) zweifach koordiniert (s. Abbildung 79). Die Synthese des Komplexes erfolgte in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Synthesemöglichkeiten. Dazu wurde so vorgegangen, dass als Edukt der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]^+$

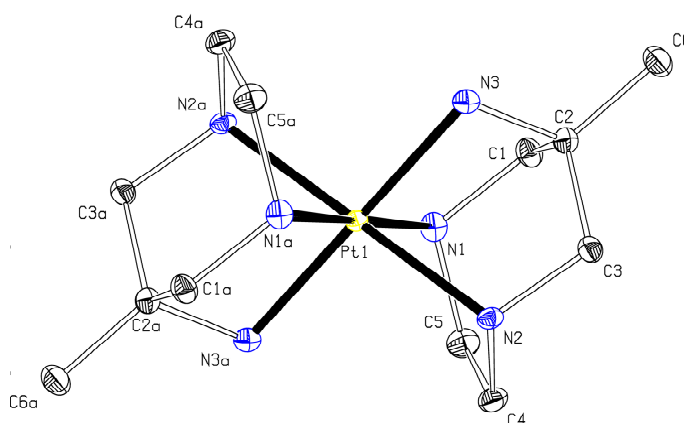


Abbildung 79: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$ . Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

diente und zur Einführung des zweiten Äquivalents des Liganden in einem vorherigen Schritt die Chloroliganden mit Hilfe von  $\text{AgNO}_3$  in wässriger Lösung entfernt wurden. Im Anschluss wurde das zweite Äquivalent Ligand zuerst über einen Anionenaustauscher deprotoniert (AAV 2) und mit dem Aquakomplex des Platin(IV)-aaz-Komplexes abreagieren gelassen. Durch Eindampfen der Reaktionslösung kristallisierte der genannte Komplex aus.

Da der Zugang zu Platin(IV) 1:1 Komplexen in der hier vorliegenden Arbeit durch die standardisierte Synthesemethode gesichert war, bot es sich an nach der bereits angewendeten Syntheseroute für den Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$  entsprechende Komplexe mit den Liganden *cis*-dapi, daza, dazol und tacn zu synthetisieren und näher zu untersuchen. Zudem wurden Versuche unternommen, die zuvor angewandte Methode zu verfeinern, um beispielsweise nicht auf eine Auskristallisation des Zielkomplexes angewiesen zu sein. Diesbezüglich sollte besonders die Isolierung der Zielkomplexe besser ausgearbeitet werden, wobei insbesondere die hohe Ladung der bis-Komplexe (+IV bei den Liganden *cis*-dapi, daza und tacn) ausgenutzt werden sollte. Im Laufe dieser Arbeit stellte sich allerdings heraus, dass sich die Synthese und Isolierung der Platin(IV) 1:2 Komplexe äußerst schwierig gestaltet und zudem sehr schlecht reproduzierbar ist. Versuche diese Probleme zu beseitigen führten zu keiner Behebung des Missstandes.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2]^{4+}$  beschrieben, der über die gleiche Syntheseroute hergestellt wurde wie bereits der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$ . Nachfolgend werden die Komplexe  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  und  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  beschrieben. Diese Komplexe konnten

nicht über eine gezielte Synthesemethode hergestellt werden, sondern sind die Produkte von Nebenreaktionen aus Synthesen von Tetrachloroplatinat(II) und entsprechenden Liganden. Diese Beobachtung wird im letzten Kapitel der Arbeit detaillierter diskutiert und erläutert werden, sodass darauf nun vorerst hier verzichtet wird. Abschließend wird gezeigt werden, dass Hinweise gefunden worden sind, die darauf hindeuten, dass die Platin(IV) 1:2 Komplexe in saurer Lösung nicht hinreichend stabil sind, um sie - wie deren 1:1 Analoga - über eine fraktionelle Elution über einen Kationentauscher isolieren zu können. Der 1:2 Platin(IV)-Komplex mit dem Liganden dazol konnte trotz aller Anstrengungen nicht hergestellt werden.

Strukturell ähnliche Komplexe, in denen  $\text{Pt}^{4+}$  eine  $\text{N}_6$ -Koordination aufweist sind literaturbekannt, so beispielsweise der Komplex  $[\text{Pt}(\text{en})_3]^{4+}$  (en = Ethylendiamin), welcher bereits 1966 von Giedt und Nyman<sup>[49]</sup> beschrieben worden ist. Die Autoren beschreiben den Komplex als inert und stabil gegenüber Laugen und Säuren. Ebenfalls wird eine Reduktion dieses Komplexes mittels Magnesiumpulver in HCl zu elementarem Platin beschrieben. Interessanterweise ist die Kristallstruktur von  $[\text{Pt}(\text{en})_3]^{4+}$  bis dato nicht bekannt und wurde laut der CSD-Datenbank (Version 5.40, November 2018) auch bisher nicht in irgendeiner Weise hinterlegt.

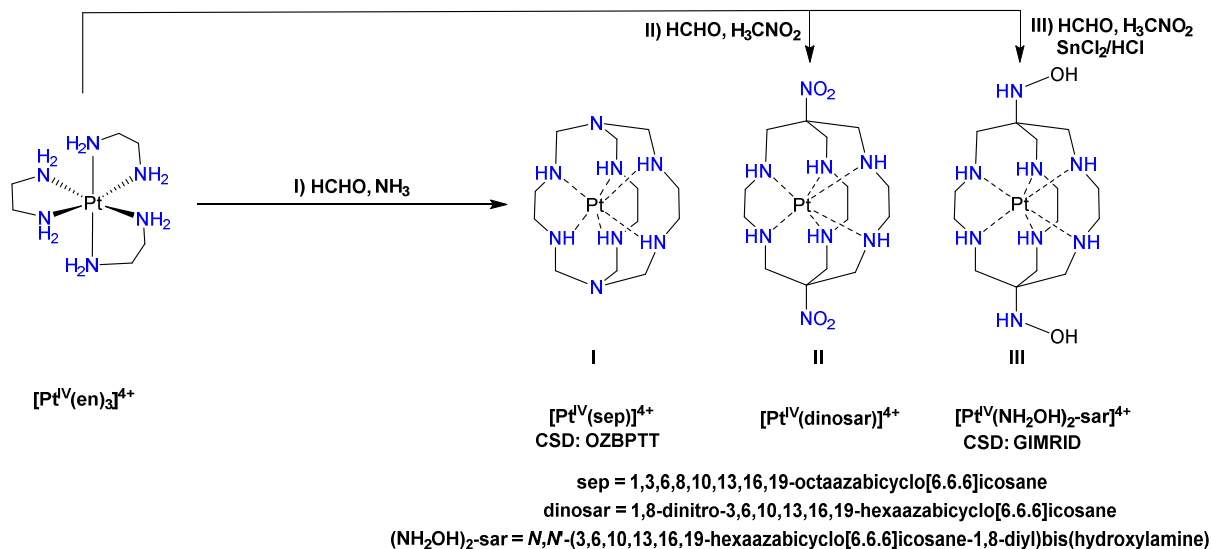


Abbildung 80: Syntheschema der Käfigstrukturen, in denen das Platin(IV)-Kation durch Templatsynthese ausgehend von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})_3]^{4+}$  eingeschlossen wird. Strukturen I und III konnten zudem mittels Kristallstrukturanalyse beschrieben werden (CSD: OZBPTT und GIMRID, respektive).

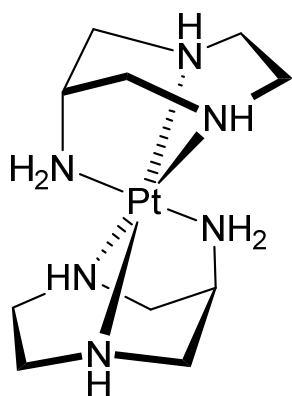
Wie dem auch sei, aufbauend auf diesem offenbar gut zugänglichen Edukt, zeigte eine Reihe von Autoren in mehreren Publikationen<sup>[50–52]</sup>, dass der inerte Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})_3]^{4+}$  als Templat zur weiterführenden Derivatisierung des Liganden genutzt werden kann. So konnte gezeigt werden, dass durch Mannich- bzw. Nitro-Mannich-Reaktionen an diesem Komplex, gezielt drei Platin(IV)-Komplexe hergestellt werden können, in denen das Platin(IV)-Kation in einer Art

Käfigstruktur des neu templat-synthetisierten Kryptanden lokalisiert ist (s. Abbildung 80). Die Autoren beschreiben für diese Art Komplex eine ungemein hohe Inertheit und daraus ableitend eine ebenfalls sehr hohe Stabilität der Komplexe über den ganzen pH-Bereich. So konnten die Komplexe durch Elution über einen Kationentauscher aus der 6 M HCl Fraktion isoliert werden, ohne dass ein Zerfall der Komplexe im Sinne einer Dissoziation des Liganden beobachtet worden ist. Gewiss, die Liganden müssen in solchen Fällen als Kryptanden betrachtet werden, die nochmals ganz andere Eigenschaften aufweisen als beispielsweise die Klasse facial koordinierender Liganden, wie *cis*-dapi, daza, ... . Dennoch, der Umstand, dass auch der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})_3]^{4+}$  als (i) extrem inert und (ii) leicht zugänglich beschrieben wird, lässt zunächst vermuten, dass dies eventuell auch auf die Klasse der in dieser Arbeit verwendeten facial koordinierenden Liganden zutrifft. In diesem Zusammenhang konnte ebenfalls die Acidität - eben aufgrund der großen kinetischen Inertheit der Komplexe - von koordinierenden Aminliganden an Platin(IV) mit Hilfe potentiometrischer Methoden bestimmt werden.

All diese Beobachtungen scheinen jedoch nicht annähernd oder gar überhaupt auf Platin(IV)-Komplexe mit facial koordinierenden Liganden in einer  $\text{N}_6$ -Koordination übertragen werden zu können. Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es Hinweise, dass bis-Komplexe von Platin(IV) mit facial koordinierenden Liganden schlicht nicht beständig in saurer Lösung sind. Zudem wurden unzählige Versuche unternommen, diesen Typ Komplex anhand einfacher und zum Teil beschriebener Reaktionen zu synthetisieren, gänzlich ohne Erfolg. So beschreiben Wieghardt et al. die Synthese von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  über eine Oxidation mittels Luftsauerstoff des zuvor synthetisierten  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{tacn})_2]^{2+}$  Komplexes. Genau die gleiche Reaktion wurde mehrmals durchgeführt, ohne dass jemals die Zielverbindungen hergestellt werden konnten.

Es bleibt festzuhalten, dass in dieser Arbeit keine reproduzierbare und standardisierte Syntheseroute für Platin(IV) 1:2 Komplexe ausgearbeitet werden konnte.

### 2.3.1 Der Komplex $\text{trans-[Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2\text{]}^{4+}$



Die Syntheseroute, die bereits für den Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$  angewandt worden ist, konnte erfolgreich zur Synthese und Isolierung des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2]^{4+}$  eingesetzt werden. Als Edukt diente der zuvor isolierte 1:1 Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$ , der nach der standardisierten Syntheseroute (AAV 4) hergestellt worden ist. Chloroliganden wurden durch tropfenweise Versetzung des gelösten Komplexes mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung durch Ausfällen von schwerlöslichem  $\text{AgCl}$  entfernt. Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents an deprotoniertem Ligand wurde die Reaktionsmischung mehrere Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließendes Einengen am Rotationsverdampfer und nachfolgendes Einengen an Laboratmosphäre führte zur Ausbildung farbloser Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2](\text{NO}_3)_4$ .

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  ( $R_1 = 2.07\%$ ;  $wR_2 = 5.33\%$ ) mit vier Nitrationen zum Ladungsausgleich. Das Platinkation liegt auf einer speziellen Lage (Inversionszentrum, s. Abbildung 81), infolgedessen setzt sich die asymmetrische Einheit aus einem halben Pt-Atom, einem Ligandmolekül und zwei Nitrationen zusammen. Puckering-Parameter für den Liganden (C1, C2, N1, C3, C4, N2, C5) betragen  $q_2 = 0.60\text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.70\text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 190^\circ$ ;  $\phi_3 = 2^\circ$  und unterscheiden sich nur marginal von denen für den Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$  (C2, C3, N2, C4, C5, N1, C1:  $q_2 = 0.60\text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.69\text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 174^\circ$ ;  $\phi_3 = 0^\circ$ <sup>16</sup>).

Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 27 aufgeführt und unterscheiden sich nicht signifikant von dem 1:1 Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$ . Lediglich der Abstand  $\text{Pt-N}_{\text{exo}}$  im bis-Komplex ist minimal größer ( $2.0473(17)\text{ \AA}$ ), als im einfach koordinierten Komplex im Festkörper zu beobachten ist ( $2.031(3)\text{ \AA}$ ).

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für den Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2]^{4+}$

Pt1-N1	2.0770(17) Å	N1-Pt1-N2	75.62(7)°
Pt1-N2	2.0667(18) Å	N1-Pt1-N3	95.89(7)°
Pt1-N3	2.0473(17) Å	N2-Pt1-N3	98.07°

<sup>16</sup> Für Benennung der Atome im Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})_2]^{4+}$  siehe Abbildung 79.



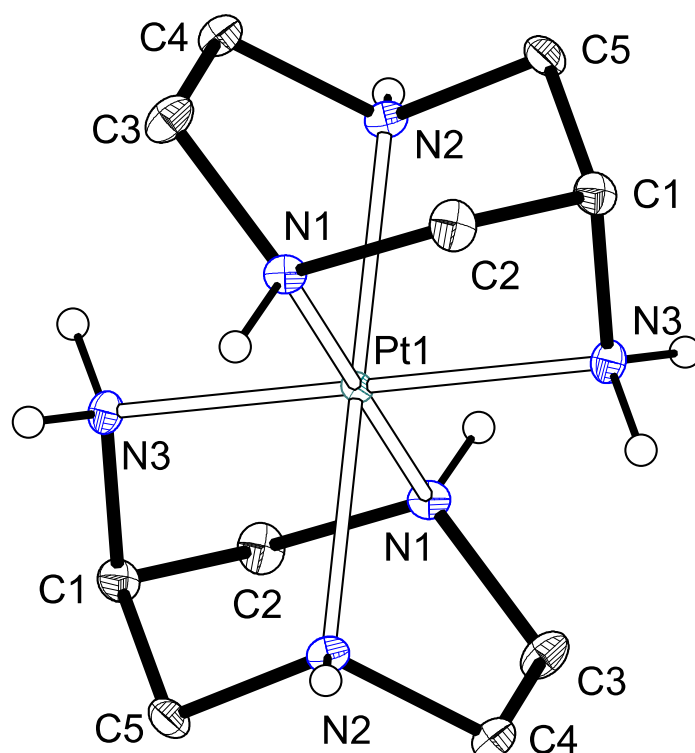


Abbildung 81: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2]^{4+}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es sind nur nicht-aliphatische Wasserstoffatome mit einem beliebig gewählten Radius als weiße Kugeln dargestellt.

Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR- als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm: 64.2; 59.7; 57.7) der isolierten farblosen Kristalle spiegeln die Molekülstruktur im Festkörper und in Lösung wider. Dabei unterscheidet sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum prinzipiell nur in den chemischen Verschiebungen der Signale, die im Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  beobachtet werden.

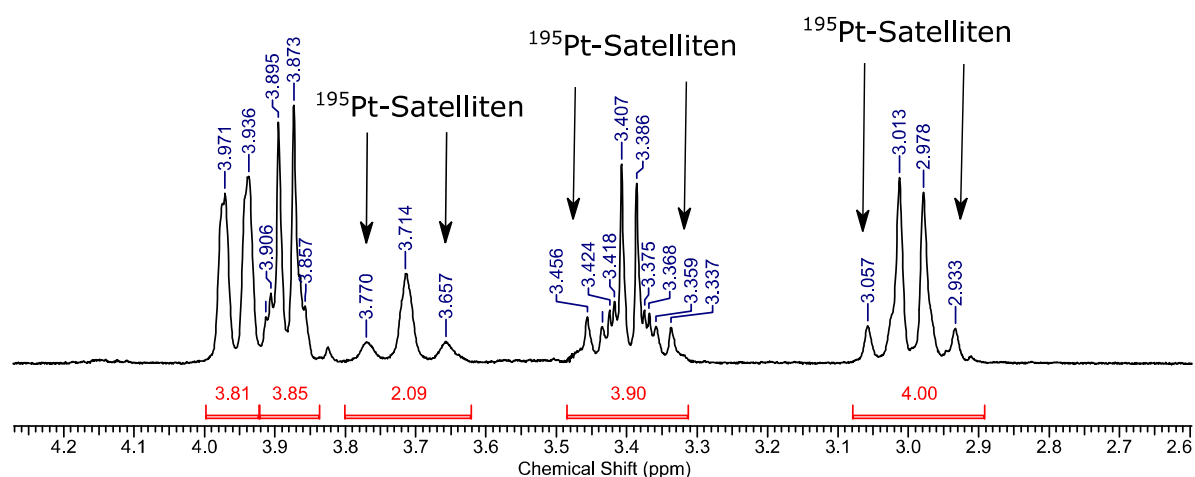


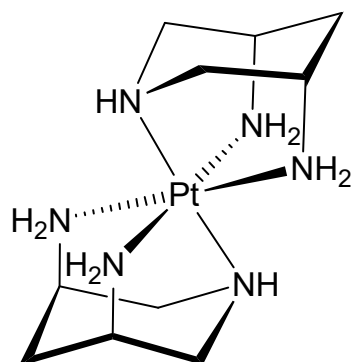
Abbildung 82:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von farblosen Kristallen der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2](\text{NO}_3)_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ . Referenz: Na-TMSP.

Das Spektrum zeigt - wie für den *trans*-Komplex erwartet - fünf Signalgruppen, die den jeweiligen diastereotopen axialen und äquatorialen aliphatischen Wasserstoffatomen entsprechen. Drei dieser Signale weisen zudem eindeutig erkennbare  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten auf, mit Kopplungskonstanten von ca. 45 Hz, 48 Hz und 50 Hz für die Resonanzen bei 3.71 ppm, 3.40 ppm und 3.00 ppm, respektive. Falls die Karplus-Beziehung auch hier gültig ist, entspricht diese Beobachtung ebenso dem Umstand, dass drei aliphatische Wasserstoffatome einen Torsionswinkel von ca.  $180^\circ$  zum Platin(IV)-Kation besitzen. Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]^+$  sind zwei der axial ständigen Wasserstoffatome in ihrer chemischen Verschiebung nun deutlich voneinander getrennt, sodass diese Signale nun einzeln in Erscheinung treten und ihre Platinsatelliten erkennbar sind. Unter dieser Annahme kann geschlossen werden, dass es sich bei den beiden Signalen bei 3.95 ppm und 3.88 ppm um Resonanzen äquatorialer Wasserstoffatome handelt und die Signale bei 3.40 und 3.00 ppm den axial ständigen aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kernen zugeordnet werden können. Das Signal bei 3.71 ppm entspricht eindeutig dem  $\text{H}(-\text{C}-\text{N}_{\text{exo}})$   $^1\text{H}$ -Kern.

Wie eingangs erwähnt, ist die angewendete Syntheseroute sehr schlecht reproduzierbar und es gelang nur in einem Fall diesen Komplex als Kristall - in sehr geringer Menge - zu isolieren. Aufgrund dessen war es ferner nicht möglich detaillierte Untersuchungen wie beispielsweise CV-Messungen durchzuführen.

Dies zeigt, dass die Platin 1:2 Komplexe bei weitem nicht so einfach synthetisiert und isoliert werden können, wie dies beispielsweise für ihre korrespondierenden 1:1 Komplexe der Fall ist. Dies gilt ebenfalls für alle in dieser Arbeit verwendeten Liganden.

### 2.3.2 Der Komplex $\text{trans-[Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$



Der Komplex  $\text{trans-[Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  konnte nicht auf gezieltem Wege synthetisiert werden, obwohl unzählige Versuche unternommen worden sind. Er ist das Resultat von Nebenreaktionen, die bei Einsatz von Tetrachloroplatinat(II) mit facial koordinierenden Liganden ablaufen, welche in einem separaten Kapitel eingehend beschrieben und diskutiert werden. Dieses Kapitel beschreibt die Struktur des Komplexes im Festkörper und in Lösung

und zeigt Parallelen zum Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  auf.

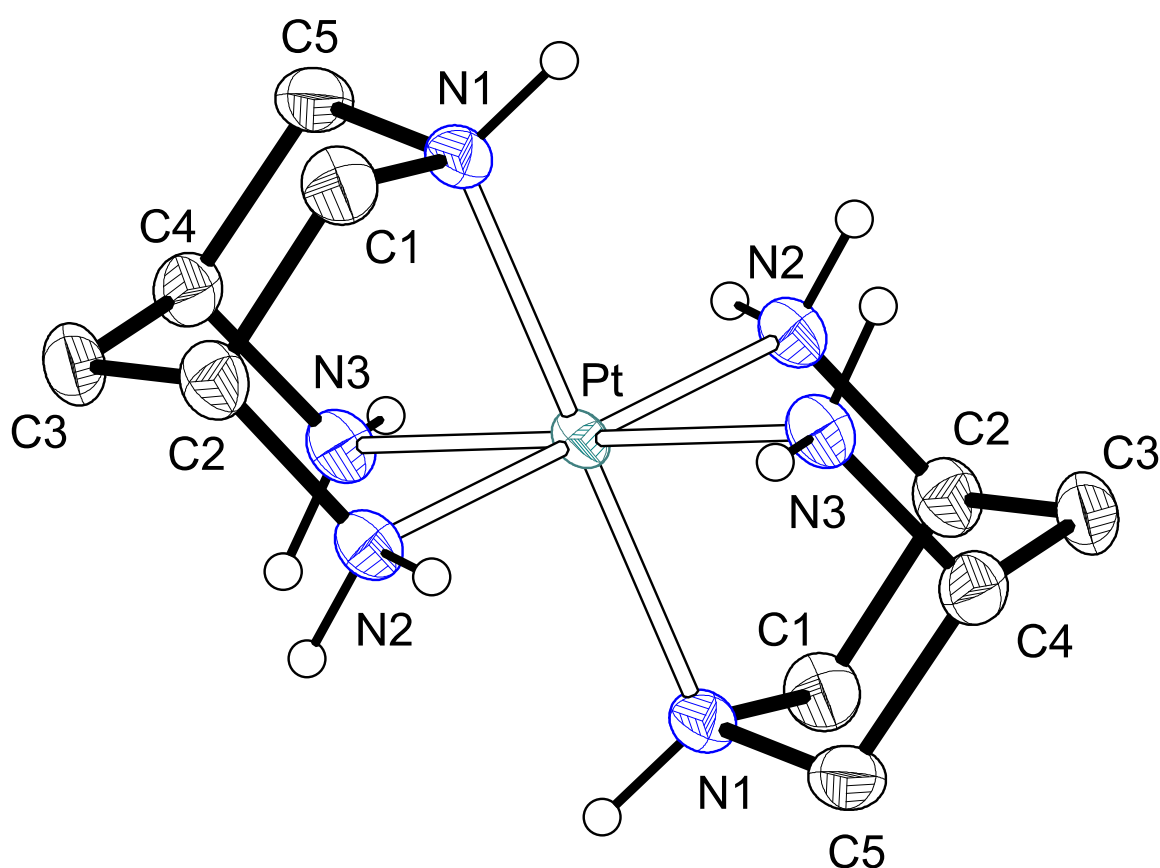


Abbildung 83: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es sind ausschließlich nicht-aliphatische Wasserstoffatome als weiße Kugeln mit einem beliebig gewählten Radius dargestellt.

Der 1:2 Komplex wurde als weiße Kristalle aus einer Reaktionsmischung isoliert, die zur Synthese des Platin(II) 1:1 Komplexes gedacht war. Er kristallisiert in der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]\text{Cl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  in der triklinen Raumgruppe P-1 ( $R_1 = 1.87\%$ ;  $wR_2 = 4.88\%$ ), in der das Platinkation auf einer speziellen Lage (Inversionszentrum) liegt. Folglich besteht die

asymmetrische Einheit aus einem halben Pt-Atom, einem Liganden und jeweils zwei Gegenionen und Wassermolekülen. Der Piperidingrundkörper besitzt, genau wie im Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  eine Sesselkonformation, was sich ebenfalls in den Puckering-Parametern widerspiegelt (N1, C5, C4, C3, C2, C1:  $q_2 = 0.14 \text{ \AA}$ ;  $q_3 = 0.60 \text{ \AA}$ ;  $\phi_2 = 359^\circ$ ; Polarkoordinaten:  $q = 0.62 \text{ \AA}$ ;  $\theta = 13^\circ$  und  $\phi = 358^\circ$ ). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel liegen in einem normalen Bereich und sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$

Pt-N1	2.066(3) Å	N1-Pt-N2	83.11(12)°
Pt-N2	2.055(3) Å	N1-Pt-N3	83.78(10)°
Pt-N3	2.065(2) Å	N2-Pt-N3	85.41(10)°

Werden die Pt-N-Bindungslängen mit dem korrespondierenden Platin 1:1 Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  verglichen (s. Tabelle 25), so bleibt festzuhalten, dass diejenigen im 1:2 Komplex leicht größer und v.a. untereinander ähnlicher sind, als dies für den 1:1 Komplex im Festkörper beobachtet wird. Die leicht größeren Bindungslängen im 1:2 Komplex werden auf die Anwesenheit zweier gleicher Liganden im Komplex zurückgeführt, deren identischen Donoratome zudem inversionssymmetrisch angeordnet sind. Somit üben die jeweils identischen Donoren einen je gleich starken *trans*-Einfluss aufeinander aus.

Die NMR-Spektren der in  $\text{D}_2\text{O}$  gelösten farblosen Kristalle des 1:2 Komplexes zeigen ebenfalls, dass es sich eindeutig um den *trans*-Komplex handelt ( $^{13}\text{C}$ -NMR,  $\delta / \text{ppm}$ : 54.6; 47.5; 23.8). Besonders schön ist auch der Umstand, dass sich der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  im Vergleich zum Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum prinzipiell nur in den chemischen Verschiebungen der weiterhin fünf diastereotopen, aliphatischen  $^1\text{H}$ -Kerne unterscheidet. Dies führt dazu, dass nun alle fünf Resonanzen deutlich voneinander separiert sind. Obwohl natürlich ein zweites Äquivalent Ligand am Platin(IV)-Kation koordiniert, ist er aus nichts weiter als eine symmetrieäquivalente Position des ersten Liganden, die durch die entsprechenden Symmetrieelemente (Inversionszentrum, Spiegelebene und zweizählige Drehachse) im Komplex erzeugt wird. Ein schöner Nebeneffekt ist, dass hierdurch alle vorhandenen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu sehen sind und nicht in einem „Multiplett“ verdeckt werden. Des Weiteren besitzt die Diskussion um die Anwesenheit dieser Satelliten bei  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  ebenso ihre Gültigkeit für  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$ , da sich bis auf die Koordinationsumgebung des Platins nichts geändert hat. Werden im Besonderen die Kopplungskonstanten  $^3\text{J}(\text{Pt},\text{H})$  in beiden

Komplexen verglichen, so fällt auf, dass die Heterokernkopplungskonstanten im bis-Komplex tendenziell kleiner ausfallen ( $^3J(\text{Pt}, \text{H}^2) = 42 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{Pt}, \text{H}^{3,\text{ax}}) = 47 \text{ Hz}$ ) im Vergleich zum korrespondierenden 1:1 Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  ( $^3J(\text{Pt}, \text{H}^2) = 50 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{Pt}, \text{H}^{3,\text{ax}}) = 53 \text{ Hz}$ ).

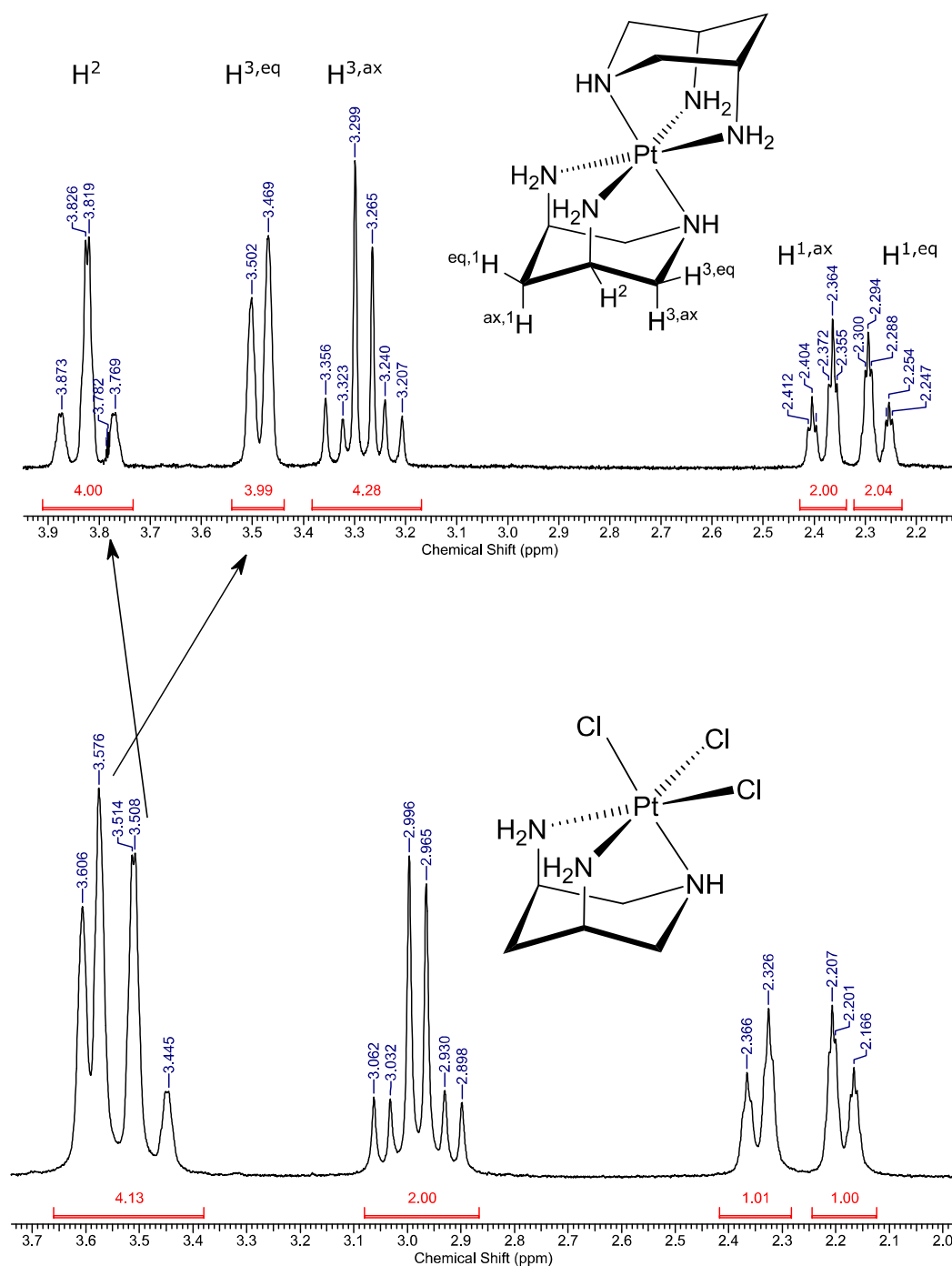
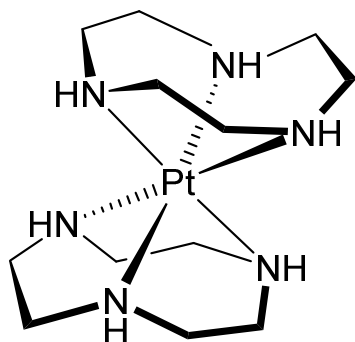


Abbildung 84: Direkter Vergleich der beiden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  (oben) und  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]^+$  (unten). Die Pfeile verdeutlichen die neue chemische Verschiebung der Resonanzen der Kerne  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^{3,\text{eq}}$  im 1:2 Komplex.

Die Feinstruktur der jeweiligen Resonanzen bleibt weiterhin die gleiche (s. Abbildung 84). Aus dem direkten Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider korrespondierender Komplexe ist auch ersichtlich, dass eine Distinktion zwischen beiden Komplexen auf Grundlage dieser Spektren ausgeschlossen ist. Im diesem Fall kann nur aufgrund der zuvor isolierten Kristalle und einer vorangegangenen Kristallstrukturanalyse ebendieser, mit Sicherheit konstatiert werden, dass es sich hierbei um den 1:2 Komplex handelt. Dies wird zudem durch die CHN-Analyse untermauert (s. Experimenteller Teil, Verbindung **27**).

### 2.3.3 Der Komplex $\text{trans-[Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2\text{]}^{4+}$



Der Zielkomplex wurde - genau wie  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  - als ein Nebenprodukt einer Reaktion mit  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  als Platinedukt isoliert. Eine gezielte Synthese und Isolierung konnte im Rahmen der Arbeit nicht erarbeitet werden, sodass detaillierte Untersuchungen nicht möglich waren. Die Umstände, die zur Bildung dieses Komplexes aus dem eingesetzten Edukt führen, werden im Kapitel näher beleuchtet, welches sich mit Disproportionierungsreaktionen im Einzelnen beschäftigt.

reaktionen im Einzelnen beschäftigt.

Der Komplex kristallisiert als rötlicher Kristall in der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2][\text{PtCl}_6](\text{Cl})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $R_1 = 2.43\%$ ;  $wR_2 = 5.63\%$ ). Zum Ladungsausgleich ist, neben zwei Chloridionen, Hexachloroplatinat(IV) anwesend, sodass das Platinkation im tacn-Komplex eindeutig die Oxidationsstufe +IV besitzt. Beide Platinkationen liegen auf einer speziellen Lage (kristallographische zweizählige Achse), wobei im  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  zusätzlich noch zwei *trans*-ständige Chloroliganden auf dieser (entlang der *b*-Achse) lokalisiert sind.

Literaturbekannt sind bisher die Komplexe  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Htacn})\text{Cl}_2]^{+ [77]}$ ,  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{tacn})_2]^{2+ [54]}$  sowie  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^{+ [57]}$ . Der Komplex  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  ergänzt nun die bisher kristallographisch beschriebenen Komplexe. Die Tatsache, dass der 1:2 Platin(IV)-Komplex bisher nicht beschrieben wurde, spiegelt die Widrigkeiten im Zusammenhang mit dessen Synthese und Isolierung wider. Abbildung 85 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes mit beiden koordinierenden Liganden (ohne Wasserstoffatome).

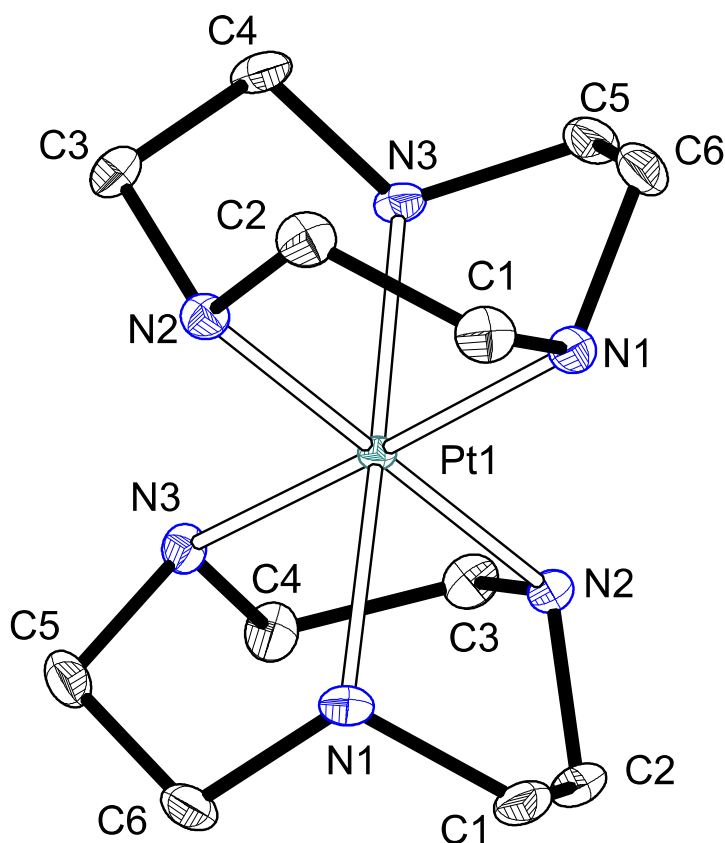


Abbildung 85: ORTEP-Darstellung von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Die kristallographische zweizählige Achse verläuft durch Pt1 und ist die „Winkelhalbierende“ zwischen den von N1-Pt1-N1 und N3-Pt1-N3 eingeschlossenen Winkeln. Wie bei den beiden vorangegangenen Strukturen zeigt auch dieser bis-Komplex, im Vergleich mit dem 1:1 Komplex, minimal längere Pt-N-Bindungslängen. Da es sich bei dem Donorsatz des Liganden tacn um einen rein endocyclischen Satz handelt, sind die Bindungslängen und -winkel, von einem praktischen Standpunkt aus gesehen, nahezu identisch (s. Tabelle 29).

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$

Pt1-N1	2.0638(1) Å	N1-Pt1-N2	82.52(1)°
Pt1-N2	2.0619(1) Å	N1-Pt1-N3	82.73(1)°
Pt1-N3	2.0560(1) Å	N2-Pt1-N3	82.76(1)°



### 2.3.4 Überblick und Kommentar zu den Platin(IV) 1:2 Komplexen

Alle 1:2 Komplexe mit den Liganden *cis*-dapi, daza und aaz wurden exklusiv in der *trans*-Form isoliert und zeigen ebenso in Lösung diese Form an, ohne, dass eine andere Beobachtung gemacht worden ist. Für den Liganden tacn existiert keine Distinktion zwischen irgendwelchen Isomeren, sofern der Ligand facial koordiniert. Wie dem auch sei, die *trans*-Form bei den restlichen Liganden ist gewiss auch diejenige, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die energetisch und v.a. thermodynamisch günstigere Form darstellt.

Tabelle 30: Zusammenfassung von strukturellen Parametern der Platin(IV) 1:2 Komplexe mit den Liganden *cis*-dapi, daza, aaz und tacn. Die prozentualen Angaben in Klammern beziehen sich auf die Veränderung der Werte im Vergleich zu den korrespondierenden Platin(IV) 1:1 Komplexen

Komplex	Pt-N <sub>exo</sub> (min, max, mittel) in Å	Pt-N <sub>endo</sub> (min, max, mittel) in Å	Puckering-Parameter			
			q <sub>2</sub> in Å	q <sub>3</sub> in Å	φ <sub>2</sub> in °	φ <sub>3</sub> in °
<i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> ( <i>cis</i> -dapi) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> [a]	2.055(3) 2.065(2) 2.060 (+0.75 %)	2.066(3) (+0.47 %)	0.14	0.60	359	-
<i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (daza) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> [a]	2.0473(17) (+0.80 %)	2.0667(18) 2.0770(17) 2.0719 (+0.29 %)	0.60	0.70	190	2
<i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (aaz) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> [b]	2.0388(17)	2.0700(14) 2.0746(13) 2.0723	0.60	0.69	174	0
<i>trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (tacn) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> [a]	-	2.0560(1) 2.0638(19) 2.0599 (+0.73 %)	-	-	-	-

[a]: Diese Arbeit; [b] Literatur<sup>[13]</sup>.

Tabelle 30 fasst nochmals, wie auch für die 1:1 Komplexe geschehen, einige wichtige Parameter der 1:2 Komplexe zusammen. Allen gemein ist, dass im Vergleich zu den 1:1 Komplexen die Pt-N Bindungslängen leicht größer sind, wobei die Änderung definitiv nicht groß ausfallen. Ein direkter Vergleich mit dem aaz Komplex ist aus dem Grund nicht sinnvoll, da es sich bei dem Platin(IV) 1:1 Komplex mit aaz um positionelle Fehlorderungen zwischen Bromo- und Chloroliganden am Koordinationszentrum handelt, sodass in einem solchen Fall naturgemäß das größere Anion maßgeblich für die Bindungslängen verantwortlich ist und es somit aus der Reihe fällt.

Sofern  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren angefertigt werden konnten, zeigte sich in diesen, dass sich grundsätzlich nur die chemische Verschiebung einzelner Signale, im Vergleich zu den jeweiligen 1:1 Komplexen, ändert - was auch so zu erwarten war. Kopplungen zwischen  $^{195}\text{Pt}$ - und  $^1\text{H}$ -Kernen wurden ebenfalls beobachtet und entsprachen den gleichen Kopplungen wie bei den 1:1 Komplexen. Sofern bei den 1:2 Komplexen kein  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  mit auskristallisierte, waren alle Kristalle farblos (1:1 Komplexe sind alle gelb); im Fall des Komplexes  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  rührt die orangefarbene Farbe von der Anwesenheit des  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  Anions her.

Aufgrund der Syntheseprobleme konnte bei weitem nicht genügend Substanz hergestellt werden, um auch nur im Ansatz weitere Experimente durchführen zu können. Aussagen, die über die Strukturbeschreibung und erste NMR-Daten hinausgehen, können daher nicht getroffen werden und bedürfen eventuell einer weiterführenden Investigation. Klar ist, dass der Zugang zu den 1:2 Komplexen nicht trivial ist.

## 2.4 Disproportionierungsreaktionen

### 2.4.1 Röntgenbeugung an Pulverproben

Der Einsatz von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  als Platinedukt für die gezielte Synthese von Platin(II) 1:1 Komplexen mit potentiell facial koordinierenden Liganden erwies sich als nicht empfehlenswert. Bei Synthesen mit diesem Edukt zeigte sich, dass neben der Bildung des gewünschten Komplexes eine Reihe an Nebenprodukten entstand. Zu den Nebenreaktionen gehört beispielsweise Oxidation des Platin(II) zu Platin(IV), was sich darin bemerkbar macht, dass in einer Reaktionsmischung Komplexe beider Oxidationsstufen in unterschiedlichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen. Ferner wurde auch - wie in dieser Arbeit beschrieben - die Bildung von den beiden 1:2 Komplexen  $\text{trans}-[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]^{4+}$  und  $\text{trans}-[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  beobachtet und zwar aus einer äquimolaren Mischung aus  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  und Ligand. Diese Nebenreaktionen lassen sich zum Teil nur sehr schwer oder überhaupt nicht kontrollieren, weswegen erst eine reduktive Synthese ausgehend von den korrespondierenden Platin(IV)-Komplexen ausgearbeitet worden ist (AAV 5), die einen einfachen und v.a. präparativ verlässlichen Weg zur Synthese dieser Komplexe bietet. Die Beobachtung, dass Platin(IV)-Komplexe ausgehend von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  gebildet werden, könnte mit einer simplen Oxidation des vorläufig gebildeten Platin(II)-Komplexes erklärt werden. Allerdings zeigt sich, dass solche Reaktionen ebenfalls unter Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ , Ar) und zudem mit der Abscheidung von fein verteiltem schwarzen Niederschlag aus der Reaktionslösung einhergehen. Worum es sich dabei handelt, war lange Zeit nicht bekannt und ein Überblick über die aktuelle (und ältere) Literatur<sup>[59–61,81]</sup> zu diesem Thema fördert nichts Vergleichbares an den Tag. Wie in der Einleitung zum Kapitel der Platinchemie mit potentiell facial koordinierenden Liganden bereits aufgeführt wurde, beschrieben einige wenige Arbeitsgruppen die Erscheinung, dass in Lösungen, die eine Platin(II)-Spezies enthalten, auch Platin(IV)-Spezies detektiert werden konnten. An diesem Punkt sind sich die Autoren uneinig, worauf ihre Beobachtungen zurückzuführen sind, also ob es sich um eine Oxidation oder eine Disproportionierung handelt. Selbst jene Autoren, die ihre Untersuchungen unter Inertgasbedingungen durchführten, führen dies eher auf eine ungewollte Inkorporation geringster Mengen Sauerstoff zurück, die für eine Oxidation verantwortlich sein könnte als auf eine Disproportionierung. Es liegt ganz klar nicht im Auftrag dieser Dissertation diese einzelnen Ergebnisse weder zu verifizieren noch zu beurteilen. Wichtig ist festzuhalten, dass es in der Wissenschaftsgemeinde offensichtlich zu solchen Beobachtungen gekommen ist, die jedoch nicht eindeutig als Oxidation oder Disproportionierung bestimmt werden konnten. Solche Diskussionen zeigen, dass es not-

wendig war die ablaufenden Reaktionen bei Einsatz von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  eindeutig beschreiben zu können, da zu dem Auftreten von Platin(IV)-Komplexen aus Platin(II)-Edukten kein Konsens herrscht. Besonders im Hinblick auf die systematische Beschreibung der Platinkomplexe in den Oxidationsstufen +II und +IV erschien dieser Punkt als zu wichtig, als dass er vernachlässigt werden könnte, zumal dies in elementarer Form zum Grundverständnis für die komplexchemischen Eigenschaften der in dieser Arbeit behandelten Ligandklasse beitragen würde.

Es sollte klar sein, dass der sich abscheidende schwarze Feststoff, der bei Reaktionen mit äquimolaren Mengen Ligand und  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  auftritt, der Schlüssel zur Aufklärung des Sachverhaltes ist. So wurde im speziellen ein solcher Reaktionsablauf forciert, der eben diesen Feststoff liefert. Es zeigte sich, dass durch Einsatz des Liganden tacn eine solche Reaktion am günstigsten provoziert werden kann, sodass zur Gewinnung an ausreichender Menge der zu analysierenden Substanz Reaktionen mit ebendiesem Liganden durchgeführt wurden. Hierzu werden Ligand (vollständig protonierte Form,  $\text{H}_3\text{tacn}^{3+}$ ) und  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  in äquimolaren Verhältnissen in Wasser unter einer Argonatmosphäre (A) und ohne Inertgasatmosphäre (B) gelöst und auf eine Zieltemperatur von  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Der pH-Wert der Lösung wird in erster Linie durch die Konzentration des Liganden bestimmt und liegt zwischen  $\text{pH} = 2\text{--}3$ . Bereits während des Erhitzens scheidet sich - sowohl mit als auch ohne Inertgas - aus der zunächst klaren, gelben Lösung ein schwarzer, metallisch schimmernder, fein verteilter Feststoff ab. Dieser konnte mittels Pulverdiffraktometrie untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass es sich in beiden Fällen um (i) ein Gemisch kristalliner Verbindungen handelt, die (ii) aus einer Haupt- und einer Nebenphase besteht. Als Hauptphase tritt elementares (Raumgruppe  $\text{Fm-3m}$ ), nanokristallines Platin (Kristallitgröße  $\sim 5\text{ nm}$ ) auf (s. Abbildung 86). Die Nebenphasen weisen scharfe Reflexe besonders bei kleinen  $2\theta$  Werten auf, was auf eine vergleichsweise große Elementarzelle hindeutet. Dabei sind die Nebenphasen aus beiden Ansätzen A und B (mit und ohne Argon) sehr ähnlich. Die Reflexe des elementaren Platins treten bei  $2\theta$  Werten von ca.  $40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $82^\circ$ ,  $86^\circ$ ,  $105^\circ$  und  $119^\circ$  auf und können eindeutig zugeordnet werden. Die großen Reflexverbreiterungen resultieren aus der Kristallitgröße, die in beiden Proben mit einer Lorenzschen Funktion zu  $5.8(2)\text{ nm}$  (Inertgas) und  $4.9(1)\text{ nm}$  (ohne Inertgas) verfeinert werden konnte. Zusätzlich wurde ein Pulverdiffraktogramm des Liganden  $\text{H}_3\text{tacnCl}_3$  aufgenommen, um ausschließen zu können, dass es sich bei einer der beiden unbekannten Phasen um den Liganden handeln könnte. Die Reflexe des Liganden treten im Vergleich zu denen des elementaren, kristallinen Platins bei deutlich kleineren  $2\theta$  Werten auf und zeigen keine Übereinstimmung mit der jeweiligen Nebenphase aus Probe A und B.

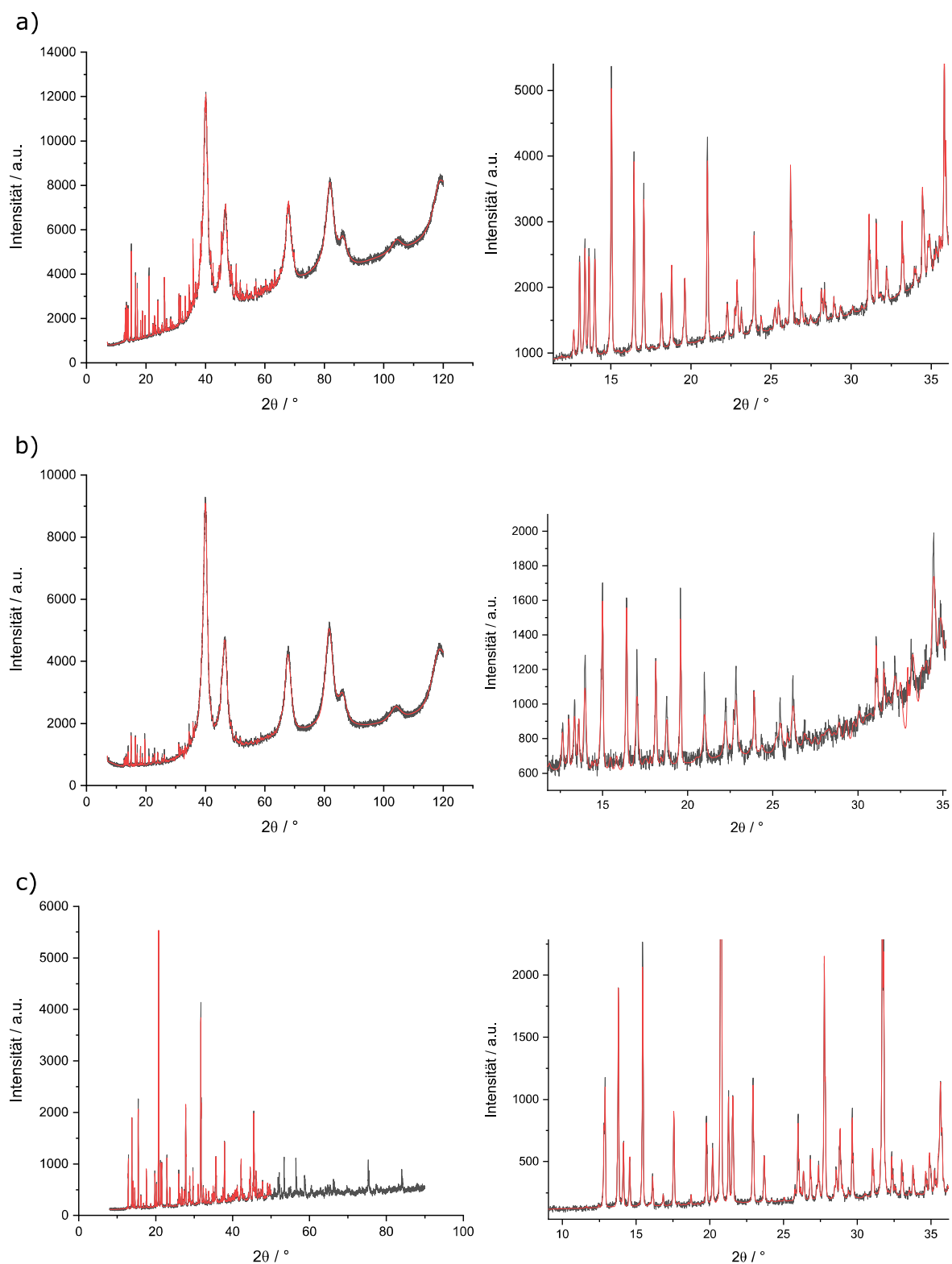


Abbildung 86: Pulverdiffraktogramme (Schwarz: Gemessen; Rot: Rietveld-Verfeinerung) von a) Ansatz A; b) Ansatz B; c)  $\text{H}_3\text{tacnCl}_3$ . Kleine  $2\theta$  Bereiche sind zusätzlich jeweils vergrößert dargestellt.

Eine Modellierung der jeweiligen hkl-Phase in Probe A und B ergab in beiden Fällen die Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Zellvolumen von  $2774 \text{ \AA}^3$  (A) und  $2768 \text{ \AA}^3$ . Die zugehörigen Zellparameter sind in Tabelle 31 aufgeführt. Eine quantitative Analyse der prozentualen Phasenbestandteile kann unter den gegebenen Umständen nicht durchgeführt werden, da zu wenig Information über die unbekannte Phase vorliegen. Dennoch kann aufgrund der Datenlagen angenommen werden, dass es sich in beiden Fällen um eine (teilweise) organische Verbindung handelt, da bereits bei sehr kleinen  $2\theta$  Werten Reflexe gemessen werden, was folglich auf eine vergleichsweise große Elementarzelle schließen lässt, wie sie hauptsächlich bei Verbindungen beobachtet wird, die nicht so dicht gepackt werden können, wie beispielsweise reine Anorganika; die jeweiligen Zellvolumina von ca.  $2770 \text{ \AA}^3$  unterstreichen dies. Da es sich nicht um den reinen Liganden tacn in seiner vollständig protonierten Form handelt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich wohl um eine neutrale, ungeladene Komplexspezies handelt, die sich im Laufe der Reaktion ausbildet und sich zusammen mit dem elementaren Platin abscheidet.

Tabelle 31: Zusammenfassung der mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Zellparameter der Nebenphasen A und B sowie des Liganden  $H_3tacnCl_3$

Zellparameter	A	B	$H_3tacnCl_3$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / $\text{\AA}$	25.4589(13)	25.44987(47)	25.95403(69)
b / $\text{\AA}$	7.78355(26)	7.78093(61)	7.18173(23)
c / $\text{\AA}$	14.0395(15)	14.02233(78)	13.88390(48)
$\beta$ / $^\circ$	94.4060(49)	94.384(68)	97.916(19)

Aus Abbildung 86 ist zudem ersichtlich, dass die Nebenphase in Probe B einen deutlich geringeren Anteil ausmacht, als dies der Fall in Probe A ist. Um welche Verbindung es sich in beiden Fällen handelt, bleibt in erster Linie rein spekulativ und ist zudem für die weiterführende Diskussion nicht von zentraler Bedeutung. Letztlich bleibt festzuhalten, dass der Anteil der Nebenphase in den Proben A und B sehr klein ist. Die Kernaussage, dass beide Proben als Hauptphase nanokristallines Platin ( $Fm-3m$ ) enthalten, wird davon gewiss nicht tangiert. Wichtig für die nachfolgende Diskussion ist, dass mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei dem aus der Lösung abgeschiedenen Feststoff um ein Platinoxid handelt, welches beispielsweise durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff entstanden sein könnte.

### 2.4.2 Diskussion und Interpretation im Kontext der Platinkomplexbildung

Das Abscheiden von elementarem, nanokristallinen Platin bei Reaktionen von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  mit facial koordinierenden Liganden in wässriger Lösung und dem Auftreten von Platin(IV)-Komplexen aus solchen Reaktionen ist ein eindeutiger Beweis, dass es sich um eine Disproportionierung des Platin(II)-Kations handelt und nicht um eine etwaige Oxidationsreaktion. Der Umstand, dass eine Disproportionierung nicht nur unter Inertgasbedingungen, sondern auch ohne solche beobachtet wird, deutet zudem auf eine wahrscheinlich nicht schnell genug ablaufenden Oxidation zu Platin(IV) hin, sodass die Reaktionsmischung spontan disproportioniert.

Zur Aufklärung der Disproportionierung wurden zwar Platinabscheidungen aus Reaktionen zwischen  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  und dem Liganden *tacn* untersucht, allerdings sind solche Abscheidungen ebenfalls bei allen restlichen Liganden (*cis*-dapi, daza, aaz und dazol) beobachtet worden. Besonders interessant ist, dass sich in der Literatur (bis auf die bereits genannten vier Stellen) keine Hinweise auf ähnliche Beobachtungen mit anderen Liganden finden lassen. Es stellt sich natürlich die Frage, wieso eine solche Reaktion gerade mit Liganden immer wieder zu beobachten ist, die - bei geeignetem Ligandenfeld - facial koordinieren? Die Antwort auf diese Frage liegt in dem Design der Liganden, sprich der Möglichkeit facial an ein Metallkation koordinieren zu können. Platin bietet zudem die Möglichkeit diese Eigenschaft der Liganden in einem besonderen Blickwinkel betrachten zu können, da im Falle des Platins die Oxidationsstufe direkt an eine inhärente Änderung der Koordinationsumgebung gekoppelt ist.

Die kinetische Inertheit der Komplexe ist zudem von elementarer Bedeutung, da sie grundsätzlich auch im Licht der so genannten Ostwaldschen Stufenregel betrachtet werden kann, was im Besonderen auf Platinkomplexe der Oxidationsstufe +II mit facial koordinierenden Liganden zutrifft, da sich spätestens durch die Disproportionierung zeigt, dass sie bei weitem thermodynamisch nicht so stabil sind wie ihre korrespondierenden Platin(IV)-Komplexe. Gerade die Disproportionierung zeigt, wie sehr diese Liganden bestrebt sind facial an das Platinkation koordinieren zu können, was nur dann ermöglicht wird, sofern sich auch die Oxidationsstufe des Metalls auf +IV ändert. Dieses Bestreben manifestiert sich derart, dass bei Fehlen eines geeigneten Oxidationsmittels (z.B. Sauerstoff) eine Disproportionierung eintritt, um eine faciale Koordination des Liganden am Platin(IV)-Kation ermöglichen zu können. Diese Beobachtung deckt sich natürlich damit, dass Platin(II)-Komplexe leicht durch Sauerstoff zu ihren korrespondierenden Platin(IV)-Komplexen oxidiert werden können. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass

Platinkomplexe der Oxidationsstufe +II mit diesem Typus Ligand alles andere als thermodynamisch stabil sind. Dies gilt allerdings nur, sofern das nicht-koordinierende Amin „frei“ ist, also nicht protoniert vorliegt, und das freie Donoratom bei der Koordination an Platin(IV) beteiligt werden kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten CV-Experimente belegen, dass Platin(II)-Komplexe, deren nicht-koordinierendes Amin protoniert vorliegt, in der Oxidation zu den entsprechenden Platin(IV)-Komplexen gehemmt sind. Dies erklärt im Besonderen, warum die Synthese und Isolierung der Platin(II)-Komplexe mit facial koordinierenden Liganden ohne eine Oxidation oder Disproportionierung möglich ist. Durch das protonierte, nicht-koordinierende Amin ist der Platin(II)-Komplex vor einer solchen Reaktion geschützt. Die Säure fungiert somit nicht nur als Lösemittel, sondern auch als „Reaktionspartner“ für das bei Reduktion von Platin(IV)-Komplexen instantan freiwerdende nicht-koordinierende Amin, welches somit direkt protoniert wird und folglich eine potentielle Oxidation/Disproportionierung zurück zum Platin(IV)-Komplex effektiv unterbunden wird.

Aus separaten Reaktionen von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  mit den Liganden *cis*-dapi und tacn (äquimolares Verhältnis) konnten die jeweiligen Platin(IV) 1:2 Komplexe (beide in der *trans*-Form) isoliert werden. Wie genau sich die beiden bis-Komplexe gebildet haben, kann nicht eindeutig rekonstruiert werden. Offenbar sind sie aber das Produkt einer Disproportionierung. Diese Produkte spiegeln natürlich die Affinität der eingesetzten Liganden hin zur Oxidationsstufe +IV des Platinations wider. Des Weiteren ist die Frage nach der Spezies interessant, die eine Disproportionierung eingeht. Prinzipiell kann es sich um eine Disproportionierung von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  oder von dem zuvor gebildeten Platin(II)-Komplex handeln. Eindeutige Beweise, welche Spezies genau disproportioniert, gibt es nicht. Beobachtungen legen allerdings nahe, dass Tetrachloroplatinat(II) wahrscheinlich nicht der Komplex ist, der disproportioniert, zumal dies in der Literatur sicherlich wohl bekannt wäre. Ferner ist auch fraglich, welche Triebkraft eine Disproportionierung eines solchen Komplexes sein sollte. Auf der anderen Seite erscheint es plausibel zu sein den Platin(II)-Komplex mit einem bidentat koordinierten, potentiell facial koordinierenden Liganden für die Disproportionierung verantwortlich zu machen. Hierfür sprechen mehrere Dinge. Zum einen ist bekannt, dass Platin(II)-Komplexe mit diesem Typus Ligand unter milden Bedingungen zu ihren korrespondierenden Komplexen oxidiert werden können, vorausgesetzt das nicht-koordinierende Amin liegt deprotoniert vor. Disproportionierungen wurden bisher nur bei Anwesenheit eines potentiell facial koordinierenden Liganden beobachtet. Eine solche Reaktion tritt besonders häufig bei Reaktion zwischen diesen und  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  auf und wurde auch bei Erhitzen einer pH neutralen Lösung, die einen Platin(II)-Komplex enthielt, beobachtet. Von



einem chemischen Standpunkt aus betrachtet, sind diese Beobachtungen konvergent, da sich hierin offensichtlich die Stabilisierung der Oxidationsstufe +IV am Platinzentrum durch Koordination eines facial koordinierenden Liganden manifestiert.

Die Disproportionierung einer äquimolaren Reaktionsmischung - bestehend aus  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  und Ligand - geht damit einher, dass - sofern eine solche Reaktion quantitativ ablaufen konnte und nicht unter Umständen vorher abgebrochen wird - sich das Verhältnis M:L von ursprünglich 1:1 hin zum Verhältnis 1:2 verschiebt. Die Oxidation des Platin(II)-Kations liefert zwei Elektronen, die umgekehrt ein Platin(II)-Kation zu elementarem, nanokristallinen Platin(0) reduzieren. Ein interessantes Beispiel hierfür stellt die Reaktion dar, aus welcher der Komplex mit der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2][\text{PtCl}_6](\text{Cl})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  isoliert werden konnte (vgl. Experimenteller Teil, Verbindung **28**). Die Reaktionsmischung bestand jeweils aus 1.68 mmol  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  und  $\text{H}_3\text{tacnCl}_3$ . Aus dieser Reaktionsmischung (pH = 7) schied sich der hauptsächlich aus elementarem, nanokristallinen Platin bestehende schwarze Niederschlag ab. Bei Annahme, dass es sich bei dem Niederschlag um eine einzige Phase - nämlich elementares Platin - handelt ( $M_w = 195.08 \text{ g/mol}$ ), würde dies bedeuten, dass 0.90 mmol Metall abgeschieden worden sind. Bei einer Disproportionierung ist die Stoffmenge, die als elementares Platin abgeschieden werden kann allerdings auf  $n_{\text{Pt}} = 1.68/2 \text{ mmol} = 0.84 \text{ mmol}$  begrenzt. Dies spiegelt nichts anderes wider, als dass der sich abgeschiedene Feststoff noch aus einer weiteren Phase besteht, wie aus den Pulverdaten und der qualitativen Phasenanalyse hervorgeht (Abbildung 86 a). Eine Isolierung des klaren Filtrats erfolgte derart, dass über einen Kationentauscher getrennt wurde (AAV 1). Dabei konnten folgende Produkte in den einzelnen Fraktionen identifiziert werden: 1.0 M HCl:  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ ; 3.0 M HCl: (Spuren an  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ ),  $\text{H}_3\text{tacnCl}_3$ ,  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2]^{4+}$  und  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Letzterer Komplex konnte mit  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  als Einkristall aus der Lösung gewonnen und dessen Kristallstruktur bestimmt werden. Das Auftreten des 1:1 Komplexes in der 1 M HCl Fraktion ist nicht überraschend, da bereits früher schon Platin(IV) 1:1 Komplexe aus Ansätzen mit  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  isoliert worden sind<sup>[13,64]</sup>. Deutlich interessanter ist die Zusammensetzung der 3 M Fraktion, welche neben Spuren des 1:1 Komplexes hauptsächlich den protonierten Liganden und daneben den 1:2 Komplex sowie  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  enthält. Die Anwesenheit des protonierten Liganden kann ohne Weiteres mit einer unvollständigen Beteiligung an der Komplexbildung mit Platin(IV) verbunden werden, liegen sich doch  $\text{Pt}^{4+}$  und Ligand im Verhältnis 1:2 gegenüber. Wie es allerdings zur Bildung des 1:2 Komplexes und der Anwesenheit des negativ geladenen Hexachloroplatinats(IV) in der 3 M HCl Fraktion kommt, ist nicht ganz klar. Gewiss, möglich wäre, dass  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  das Produkt einer Dissoziation beider Liganden des 1:2 Komplexes wäre;

allerdings sind 1:1 Komplexe in saurer Lösung sehr stabil und ein solches Verhalten konnte zuvor bei keinem 1:1 Komplex beobachtet werden. Zudem werden gerade die 1:1 Platin(IV)-Komplexe bei pH-Werten von  $\sim 1$  hergestellt, bei der die Komplexbildung quantitativ abläuft. Die Spuren an 1:1 Komplex in der 3 M Fraktion sprechen dafür, dass eine teilweise Dissoziation des Platin 1:2 Komplexes stattgefunden hat, da aufgrund der einfach positiven Ladung der 1:1 Komplex ausschließlich in der 1 M HCl Fraktion zu erwarten gewesen wäre. Wahrscheinlich hat sich der 1:2 Komplex in dieser Reaktion somit nur in Spuren gebildet und scheint nicht sonderlich stabil unter sauren Bedingungen zu sein. Prinzipiell untermauern diese Beobachtungen die Annahme, dass dieser Typus Komplex mit facial koordinierenden Liganden nicht einfach herzustellen ist. Die Menge an roten Kristallen, die für die Kristallstrukturanalyse isoliert werden konnte, war zudem so gering, dass sie für keine weitere Analyse Methode ausreichend und nach der Kristallstrukturbestimmung erschöpft war. All diese Befunde zeigen die Komplexität des Themas rund um die Synthese und Isolierung der Platin(IV) 1:2 Komplexe. Hinweise auf eine mögliche Dissoziation dieser Komplexe in saurem Medium gab es auch an anderen Stellen dieser Arbeit, diese sind allerdings viel zu vage und konnten nie wirklich überprüft und verifiziert werden, da es schlicht an 1:2 Komplexen, aufgrund nicht verfügbarer und reproduzierbarer Synthesemethoden, mangelte.

Es bleibt zusammenfassend zu sagen, dass besonders die Chemie der 1:2 Platinkomplexe der Oxidationsstufen +II und +IV mit (potentiell) facial koordinierenden Liganden offenbar deutlich komplexer ist, als dies zunächst angenommen worden ist. Für Komplexe beider Oxidationsstufen fehlt eine zuverlässige und reproduzierbare Synthesemethode. Können beispielsweise Platin(IV) 1:1 Komplexe durch Refluxieren von äquimolaren Mischungen an  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  und Ligand synthetisiert werden, zeigt dieses Vorgehen bei Einsatz  $\text{M:L} = 1:2$  keinen Erfolg zur Bildung des entsprechenden 1:2 Komplexes. Das zweite Äquivalent Ligand verbleibt stets nicht-koordinierend in Lösung. Die Anfälligkeit zur Oxidation bzw. Disproportionierung erschwert bzw. macht die Synthese der entsprechenden Platin(II)-Komplexe unberechenbar, so dass eine reduktive Synthese ausgehend von Platin(IV)-Komplexen die besten Resultate liefert. Eine Anwendung bzw. Ausweitung der Methode auf Platin(II) 1:2 Komplexe konnte aufgrund der genannten Schwierigkeiten nicht überprüft und angewandt werden.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Arbeitsvorschriften

#### 3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1): Kationentauscherharz

Diese Vorschrift betrifft die Verwendung und Konditionierung eines Kationenaustauschers des Typs *DOWEX*<sup>®</sup> 50WX2 (mesh size 100 - 200, H<sup>+</sup>-Form). Je nach Vernetzungsgrad und mittlerer Größe des Polymers ergeben sich unterschiedliche Austauschkapazitäten, welche unbedingt beachtet werden sollten. Standardmäßig wird Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen als Elutionsmittel eingesetzt; sollte die Anwendung einer anderen Mineralsäure bedürfen, so wird dies an entsprechender Stelle angemerkt.

Die totale Austauschkapazität dieses stark sauren Kationentauscherharzes beträgt 0.6 meq/mL an gequollenem Harz. Je nach Anwendung sollte sich dementsprechend die eingesetzte Menge an gequollenem Kationentauscherharz richten. Soweit nicht anders notiert, wurde für die Anwendung die doppelte Menge an minimal benötigtem Volumen des Harzes eingesetzt. Die Elutionsreihenfolge von Kationen ist dabei abhängig von Ladung und Größe der entsprechenden Ionen. Hierbei hat sich folgende Einordnung in der Praxis bewährt: Einwertige Kationen - 0.5 M HCl; zweiwertige Kationen - 1.0 M HCl; drei- & vierwertige Kationen - 3.0 M HCl; höher geladene Kationen werden mit > 6 M HCl eluiert<sup>[82]</sup>.

Die Konditionierung des Kationentauschers erfolgt durch Spülen mit 1 L an 6 M HCl und anschließendem Spülen mit einfach entionisiertem Wasser bis das Eluat einen neutralen pH-Wert aufweist.

#### 3.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2): Anionentauscherharz

Diese Vorschrift betrifft die Verwendung und Konditionierung eines Anionenaustauschers (AAT) des Typs *DOWEX*<sup>®</sup> IX2 (mesh size 100 - 200, Cl<sup>-</sup>-Form). Je nach Vernetzungsgrad und mittlerer Größe des Polymers ergeben sich unterschiedlichen Austauschkapazitäten, welche unbedingt beachtet werden sollten. Neben dem klassischen Einsatz zum Austausch von Anionen einer Verbindung wurde der Anionentauscher derart verwendet, dass er als Base zur salzfreien Deprotonierung einer sauren Verbindung benutzt wurde.

Die totale Austauschkapazität des Anionenaustauscherharzes beträgt 0.6 meq/mL an gequollenem Harz. Je nach Anwendung sollte sich dementsprechend die eingesetzte Menge an gequollenem Anionentauscherharz richten. Soweit nicht anders notiert, wurde für die Anwendung die

doppelte Menge an minimal benötigtem Volumen des Harzes eingesetzt. Hierzu wurde das Harz mit einem angepassten Volumen an 0.5 M frisch angesetzter NaOH-Lösung eluiert, um den AAT in die Hydroxidform zu überführen. Anschließend wurde mit einfach entionisiertem Wasser so lange gespült, bis der pH-Wert neutral war. Zur Deprotonierung einer aciden Verbindung wird diese auf die Säule aufgetragen, auf dem Harz adsorbiert und anschließend mit einfach entionisiertem Wasser gespült. Hierbei befindet sich das deprotonierte Produkt in der stark basischen Fraktion des Eluats. Dieser Umstand kann auch zur optischen Detektierung mittels pH-Papier benutzt werden. Nach abgeschlossener Anwendung wird die Säule mit 1 M HCl so lange gespült, bis das Eluat einen sauren pH-Wert aufweist und anschließend mit einfach entionisiertem Wasser bis zur neutralen Reaktion eluiert.

### 3.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3): SP Sephadex C-25

Bei der SP Sephadex C-25 handelt es sich um einen stark sauren Kationentauscher auf Basis von vernetztem Dextran. Der Einsatz im Rahmen dieser Arbeit beschränkte sich auf die Trennung und Isolierung von inerten Cobalt(III)-Komplexen. Die Trennungsoperation sollte sich in einem Bereich von pH = 4-13 bewegen. Das Gegenion des Kationentauschers ist  $\text{Na}^+$  und sollte im Elutionsmittel ebenfalls verwendet werden. Zur Konditionierung wird wie folgt vorgegangen. 1 g an trockenem SP Sephadex C-25 Pulver ergibt durch Quellen in einem entsprechenden Puffermedium ca. 7 g gequollenes Füllmaterial. Das Puffermedium sollte dem Elutionsmittel entsprechen und wird je nach pH aus entsprechenden ionischen Puffern ausgewählt. Im konkreten Fall wurde genügend Material für eine 2 m lange Säule (Normschliff 29/32) in 0.05 M Trinatriumcitrat Lösung suspendiert und für 48 h bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umrühren quellen gelassen. Nach Absetzen des gequollenen Füllmaterials wurde die überstehende Salzlösung abdekantiert und mit frischer Salzlösung gleicher Konzentration versetzt. Nach Aufschlännen wurde das Füllmaterial in die Säule verfüllt. Das Packen der Säule wird ohne Anlegen eines äußeren Drucks bewerkstelligt. Um das zu trennende Gemisch auf die Säule aufzutragen, wird eine glatte und plane Fläche benötigt, ähnlich einer Trennoperation mit einer Kieselgelsäule. Das zu trennende Gemisch wird auf das Harz absorbiert und anschließend mit dem gleichen Fließmittel eluiert, welches bereits bei der Quellung Anwendung fand. Sollte es erforderlich sein, steht dem Einsatz eines Konzentrationsgradienten nichts entgegen, solange sich dadurch der pH nicht drastisch ändert.

## 3.2 Chemikalien

Soweit nicht an entsprechender Stelle gesondert vermerkt, wurden kommerziell erhältliche Chemikalien von folgenden Firmen bezogen: *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Bernd Kraft*, *Carl Roth GmbH + Co. KG*, *Euriso-Top*, *Fisher Scientific*, *Grüssing GmbH*, *Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich*, *TCI Tokyo Chemical Industry Co., LTD*, *VWR International*.

Chemikalien wurden in der Regel ohne Aufreinigung eingesetzt, sofern dies nicht an gesonderter Stelle erwähnt ist.

## 3.3 Analysemethoden

### 3.3.1 CHN-Analyse

Elementaranalysen wurden an der *Servicestelle Analytik* der Universität des Saarlandes von Fr. Susanne Harling, an einem Vario Micro Cube der Fa. *Elementar*, durchgeführt. Der Fehler wird mit einem Wert von  $< 0.5 \%$  angegeben.

### 3.3.2 UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden an einem *Varian Cary 50 Spectrometer* bei Raumtemperatur und einer Küvetteneschichtdicke von 10 mm aufgenommen.

### 3.3.3 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *797 VA Computrace* der Fa. *Metrohm AG* in wässrigem Medium durchgeführt. Hierbei diente eine Ag/AgCl-Elektrode (in 3 M KCl Elektrolytmedium) als Referenzelektrode (RE) und eine Platindraht-Elektrode als Gegenelektrode (AE). Als Arbeits-Elektroden (WE) kam eine rotierende Scheibenelektrode (RDE) zum Einsatz, die entweder aus Gold, Platin oder Glaskohlenstoff bestand. Bei Messungen, die es erforderten, kam eine Quecksilbertropf-Elektrode (HMDE) zum Einsatz. Die Überprüfung der Ag/AgCl Referenzelektrode erfolgte in wässrigem Medium mit einem Eisen(II)-Phenantrolin-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$  in 1 M Schwefelsäure.

### 3.3.4 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem *Avance Ultrashield 400 Plus* der Fa. *Bruker* bei einer Resonanzfrequenz von 400.13 MHz für  $^1\text{H}$  Kerne, 100.61 MHz für  $^{13}\text{C}$  Kerne und 86.02 MHz für  $^{195}\text{Pt}$ -Kerne gemessen. Die Standardtemperatur für Messungen lag zwischen 21-25°C. Alle Messungen wurden mit einem internen Standard versehen, worauf sich alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen. Als Standard für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen für wässrige Proben diente Natriumtrimethylsilylpropionat (TMSP); für Proben in organischen Lösemitteln diente Tetramethylsilan (TMS) als Standard. Messungen von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen wurden auf  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  in 0.1 M DCl referenziert und sind in dieser Arbeit ausschließlich auf wässrige Systeme begrenzt. Zur Einstellung von verschiedenen pH\*-Werten wurden Lösungen aus konzentrierter DCl und NaOD bzw. KOD mit  $\text{D}_2\text{O}$  verdünnt.

### 3.3.5 Potentiometrische Titrationsen

Die Bestimmung von  $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werten und Stabilitätskonstanten erfolgte durch potentiometrische Titrationsen. Aufbau der Messapparatur und Ablauf der Messungen war für beide Arten stets gleich. Messlösungen wurden so gewählt, dass sie alkalimetrisch titriert wurden und einen inerten Hintergrundelektrolyten besaß, welcher durch seine große Konzentration die Ionenstärke der Lösung auf einem konstanten Niveau hielt. Je nach Anforderung wurden hierbei entweder KCl oder  $\text{KNO}_3$  als Hintergrundelektrolyten eingesetzt. Zur Sicherstellung des Vorliegens einer Gleichgewichtsreaktion wurde vor jeder neuen Messung und Wahl eines geeigneten Parametersatzes (Mischzeit, Messpunkte, Zugabemenge Titrant, ...) je eine alkalimetrische Hin- und eine acidimetrische Rücktitration durchgeführt. Der Messaufbau gliederte sich wie folgt. Zur Gewährleistung einer konstanten Temperatur von 25°C wurde ein doppelwandiges Titriergefäß verwendet, welches an einem Thermostaten angeschlossen war. Zur Vermeidung einer  $\text{CO}_2$ -Inkorporation im Laufe der Titration wurde die Messlösung mit einem konstanten Inertgasstrom (Stickstoff oder Argon) versehen. Das Inertgas wurde zuvor über eine Waschflasche mit entsprechender Hintergrundelektrolytlösung angefeuchtet, welche dem Hintergrundelektrolyten und dessen Konzentration in der Messlösung entsprach. Zur Potentialmessung wurde eine Einstabmesskette des Typs „loLine IL-pH-A120-MF-R“ mit einer internen  $\text{I}^-/\text{I}_2$ -Referenzelektrode der Fa. *Schott Instruments* eingesetzt. Das gemessene Potential wurde mit einem „mV/pH Meter 713“ der Fa. *Metrohm AG* ausgelesen. Die Zugabe an Titrant erfolgte vollautomatisiert mit Hilfe einer „806 Wechseleinheit“ auf einem „Dosimat 665“ oder „Dosimat 765“ der Fa. *Metrohm AG*. Die Wechseleinheit besaß einen 5 mL Dosierzylinder, wobei die Zugabe

mit einer max. systematischen Abweichung von  $\pm 15 \mu\text{L}$  ( $\pm 0.3 \%$ ) und einer max. zufälligen Messabweichung von  $\pm 5 \mu\text{L}$  ( $\pm 0.1\%$ ) anzugeben ist. Die Ansteuerung der Geräte und Datenaufzeichnung erfolgte mit dem Programm *Messlabor*<sup>[83]</sup>. Vor und nach jeder Messung wurde das Standardpotential der Einstabmesskette mittels der Titration einer 2 mM HCl Lösung mit einer 0.1 M KOH Lösung - mit 0.1 M KCl als Hintergrundelektrolyt - bestimmt. Die Berechnung des Standardpotentials und des  $pK_w$ -Wertes erfolgte mit dem Programm *Elektrodenkalibrierung*<sup>[84]</sup>. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm *Hyperquad2013*<sup>[85]</sup> und die Berechnung der Teilchenverteilung mit *HySS2009*<sup>[86]</sup>. Hierbei wurden die drei kritischen Parameter Protonen-, Metall- und Ligandstoffmenge und die Titrantkonzentration nur in einzelnen Ausnahmefällen verfeinert, was an betroffenen Stellen erwähnt und begründet wurde.

### 3.3.6 Kristallstrukturanalyse

Die Datenaufnahme der Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen erfolgte an einem „APEX-II CCD“ Diffraktometer der Fa. *Bruker* bei 153 K und wurde von den Herren Dr. V. Huch oder Dr. B. Morgenstern durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte mit Hilfe des Programms *XPREP*. Bei der Wahl von mehreren möglichen Raumgruppen wurde so verfahren, dass durch *Platon*<sup>[87]</sup> nach weiteren Symmetrieelementen gesucht worden ist. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *SHELXS2013* mittels direkter Methode; bei Auftreten von anfänglich nicht eindeutig zuzuordnenden Raumgruppen wurde ebenfalls mit *SHELXT2014*<sup>[88]</sup> eine Strukturlösung durchgeführt. Letztere war in der Lage selbst bei Vorgabe einer falschen Raumgruppe die richtige zu wählen und in dieser eine (mögliche) Lösung zu berechnen. In solchen Fällen wurden die Ergebnisse stets geprüft und miteinander verglichen, um zur korrekten Raumgruppe zu finden. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit *SHELXL2014*<sup>[89]</sup>. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Jene an einem C-Atom wurden durch ein „riding“ Modell in einem vorgegebenen geometrischen Rahmen generiert; NH- und OH-Wasserstoffatome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und als solche isotrop behandelt. Mit Hilfe des Programms *Platon*<sup>[87]</sup> wurden die Puckering-Parameter berechnet. Wie in diesem Zusammenhang notwendig wurde für eine Vergleichbarkeit der Parameter die Reihenfolge der entsprechenden Atome strikt eingehalten. Zur Darstellung der Kristallstrukturen wurde sich der Programme *Diamond 4.0*<sup>[90]</sup> sowie *Mercury*<sup>[91]</sup> bedient. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide in der ORTEP-Darstellung entspricht einer 50 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden als isotrope Kugeln mit beliebiger Größe dargestellt.

### 3.3.7 Pulverdiffraktometrie

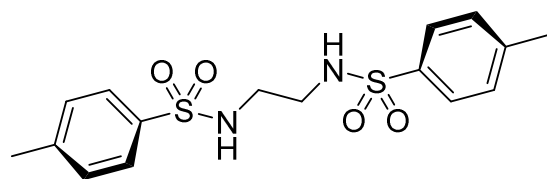
Im Zuge der Aufklärung der Reaktionsabläufe bei Komplexbildungsreaktionen in wässrigem Medium von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Salzen und den hier verwendeten Liganden wurden Röntgenbeugungsexperimente an verschiedenen Pulverproben an einem „D8 Advance mit Lynxeye“ Pulverdiffraktometer der Fa. *Bruker* durchgeführt. Pulverproben wurden in einem Stahlträger plan und kompakt eingestrichen. Die Dauer der jeweiligen Messung reichte von 2 h bis hin zu 8 h und ist für die jeweilige Probe und das zugehörige Beugungsbild angegeben. Die Auswertung und Rietveld-Verfeinerung erfolgte mit dem Programm *TOPAS*.

## 3.4 Ligandsynthesen

### 3.4.1 Synthese von dazol und daza

Synthesestufe **3** dient sowohl für dazol als auch für daza als Edukt. Dazol wird durch einfache Tosylatspaltung dieser Stufe erhalten, wohingegen daza weiter aufgebaut wird. Die Synthesevorschrift von dazol und daza ist literaturbekannt<sup>[6,8]</sup> und lehnt sich größtenteils daran an, wobei an einigen Stellen leicht von der beschriebenen Prozedur des erst genannten Liganden abgewichen wird.

#### 3.4.1.1 Synthese von N,N'-Ditosyl-1,2-ethyldiamin (**1**)



Eine Suspension bestehend aus p-Toluolsulfonsäurechlorid (95.0 g, 500 mmol) und 200 mL Diethylether wurde in einem Zweihalskolben vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde unter Eisbad-

kühlung eine Lösung - bestehend aus Ethyldiamin (16.7 mL,  $\rho = 0.899 \text{ g/cm}^3$ , 250 mmol) in 100 mL 5 M Natronlauge - über einen Tropftrichter zügig hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe bildete sich nach kurzer Zeit aus der zwischenzeitlich entstandenen Reaktionslösung eine weiße Suspension. Aufgrund der Viskosität dieser, konnte sie nicht mehr weitergerührt werden. Daraufhin wurde der Feststoff abgesaugt und am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute:** m = 85.0 g, n = 231 mmol, y = 92 %.

Anm.: Sollte die Reinheit des so gebildeten Produktes unzureichend sein, kann der Feststoff aus MeOH umkristallisiert werden.



**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.61 (d,  $J = 8$  Hz, 4H); 7.38 (d,  $J = 8$  Hz, 4H); 2.71 (s, 4H); 2.38 (s, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 142.6; 137.3; 129.5; 126.4; 42.1; 20.9.

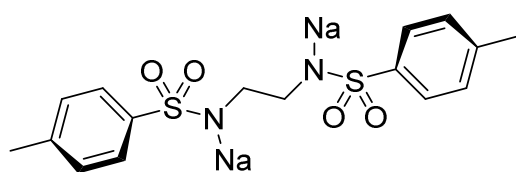
**CHN-Analyse:**

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ ;  $M_w = 368.47$  g/mol

Berechnet [%] C: 52.16 H: 5.47 N: 7.60

Gefunden [%] C: 52.42 H: 5.43 N: 7.69

### 3.4.1.2 Synthese von N,N'-Dinatrium-N,N'-ditosyl-1,2-ethyldiamin (2)



Zur Herstellung von frischem Natriummethanolat wurde elementares Natrium (4.6 g, 200 mmol) portionsweise in 150 mL absolutiertem MeOH bei RT aufgelöst. Zu der klaren Lösung wurde Verbindung

**1** (36.8 g, 100 mmol) auf einen Schlag zugegeben und die resultierende Suspension auf  $85^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei verklumpte die Reaktionsmischung nach 10-15 min. Daraufhin wurde der überschüssige Anteil an MeOH am Rotationsverdampfer entfernt und das so erhaltene weiße Pulver am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute:**  $m = 41.35$  g,  $n = 100$  mmol,  $y = 100$  %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.47 (d = 7.4 Hz, 4H); 7.10 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H); 2.53 (s, 4H); 2.29 (s, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 145.1; 137.4; 127.9; 126.2; 48.1; 20.7.

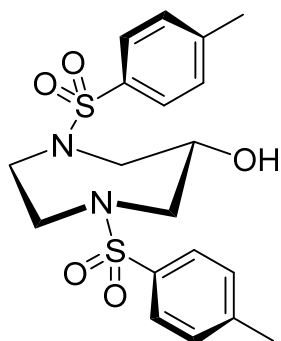
**CHN-Analyse:**

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ;  $M_w = 448.47$  g/mol

Berechnet [%] C: 42.85 H: 4.95 N: 6.25

Gefunden [%] C: 42.70 H: 4.58 N: 5.81

### 3.4.1.3 Synthese von 1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol (3)



Fein gepulverte KOH Plättchen (85 %-ig, 3.65 g, 55.2 mmol) wurden in 250 mL absolutiertem Ethanol bei Raumtemperatur gelöst. Zu der Lösung wurden 2,3-Dibrompropanol (6.0 mL,  $\rho = 2.12$  g/cm $^3$ , 58.4 mmol) langsam zutropft. Während des Zutropfens bildete sich ein fein verteilter weißer Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe wurde

die Reaktionsmischung auf Rückflusstemperatur erhitzt und Verbindung **2** (24.5 g, 54.6 mmol) auf einen Schlag suspendiert. Die resultierende Suspension wurde für 5 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Das klare Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und das resultierende weiße Produkt am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute:** m = 11.5 g, 25.6 mmol, y = 47 %).

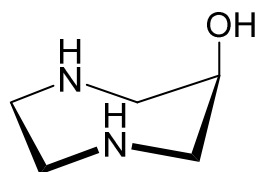
**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm): 7.66 (d, J = 8 Hz, 4H); 7.42 (d, J = 8 Hz, 4H); 3.77 - 3.71 (m, 1H); 3.49 - 3.44 (m, 4H); 3.13 - 3.07 (m, 2H); 2.84 (dd, J = 12 Hz, J = 8 Hz, 2H); 2.40 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm): 143.2; 135.5; 129.8; 129.6; 68.4; 53.0; 49.0; 20.9.

**CHN-Analyse:** C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1.36</sub>; M<sub>w</sub> = 449.04 g/mol

Berechnet	[%]	C: 50.82	H: 6.00	N: 6.24
Gefunden	[%]	C: 50.79	H: 5.59	N: 6.09

#### 3.4.1.4 Synthese von 1,4-Diazepan-6-ol-dihydrobromid (**4**)



1,4-Ditosyl-1,4-diazepan-6-ol (2.225 g, 4.96 mmol) wurden in 100 mL HBr<sub>konz.</sub> suspendiert und unter Rückfluss für 3 h gerührt (prinzipiell lässt sich das Fortschreiten der Reaktion an der Löslichkeit der RM erkennen, da das Produkt und die Beiprodukte sehr gut löslich in wässrigem Medium sind). Die entstandene klare Reaktionsmischung wurde am RV bis zur Trockene einrotiert und am HV bei RT getrocknet, wobei ein beiger Feststoff resultiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Et<sub>2</sub>O (5 x 50 mL) und absolutiertem EtOH (4 x 50 mL - stellt sicher, dass sich das Produkt nicht im wässrigen Anteil von „nassen“ EtOH löst), gefolgt durch Abzentrifugieren der Waschlösung. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der am HV bei RT getrocknet wurde. **Ausbeute:** m = 1.405 g, n = 4.84 mmol, y = 98 %.

Lösen des Liganden in einer HBr sauren Lösung (pH = 1) und Zugabe an EtOH führte zur Ausbildung von geeigneten Einkristallen zur Kristallstrukturanalyse; Aussehen: Dünne, farblose Nadeln, welche nach Entnahme aus der Mutterlauge an Luft „zerfließen“. Dies ist der hervorragenden Löslichkeit des Liganden in Wasser geschuldet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 4.60 - 4.57 (tt, J = 5.4 Hz, J = 1.5 Hz, 1H); 3.80 - 3.74 (m, 2H); 3.68 - 3.58 (m, 4H); 3.44 - 3.40 (m, 2H).

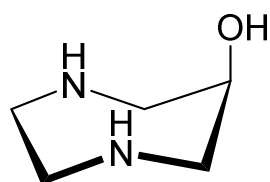
**<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 64.5; 52.2; 45.5.

**CHN-Analyse:**  $C_5H_{12}N_2O(HBr)_2(H_2O)_{0.72}$ ;  $M_w = 290.96$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 20.64	H: 5.35	N: 9.63
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 20.78	H: 5.28	N: 9.28
----------	-----	----------	---------	---------

### 3.4.1.5 Synthese von 1,4-Diazepan-6-ol-dihydrochlorid (5)



Substanz **4** (2.00 g, 6.89 mmol) wurde in 15 mL Wasser gelöst und auf konditioniertes Kationentauscherharz (AAV 1) in einer Chromatographiesäule gegeben. Anschließend wurde mit Wasser, 0.5 M HCl, 1.0 M HCl und 3.0 M HCl eluiert, wobei sich der Ligand in der letzten Fraktion befand. Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene und anschließendes mehrmaliges azeotropes Entfernen des Restwassergehalts durch Zugabe von EtOH lieferten den reinen Liganden in seiner Hydrochloridform, welcher am HV bei RT getrocknet wurde. Der Ligand lagert nach Trocknung am HV stets  $H_2O$  ein, sodass dieser in einem offenen Behälter zwei Tage an Laboratmosphäre equilibriert wurde. **Ausbeute:**  $m = 1.349$  g,  $n = 6.61$  mmol,  $y = 96$  %.

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ,  $\delta$  in ppm): 4.60 - 4.57 (tt,  $J = 5.41$  Hz,  $J = 1.45$  Hz, 1H); 3.80 - 3.74 (m, 2H); 3.68 - 3.58 (m, 4H); 3.44 - 3.40 (m, 2H).

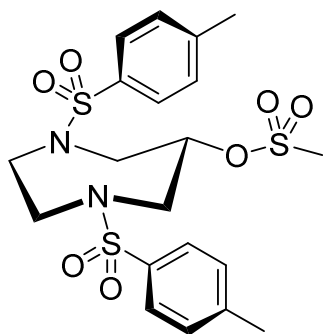
$^{13}C$ -NMR ( $D_2O$ ,  $\delta$  in ppm): 64.5; 52.2; 45.5.

**CHN-Analyse:**  $C_5H_{12}N_2O(HCl)_2(H_2O)_{0.83}$ ;  $M_w = 204.04$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 29.43	H: 7.74	N: 13.73
-----------	-----	----------	---------	----------

Gefunden	[%]	C: 29.65	H: 7.46	N: 13.21
----------	-----	----------	---------	----------

### 3.4.1.6 Synthese von 1,4-Ditoysl-1,4-diazepan-6-mesylat (6)



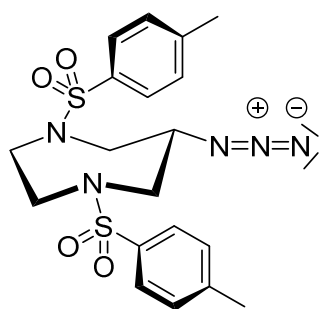
Substanz **3** (9.520 g, 21.2 mmol) wurde in 50 mL wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Eisbadkühlung wurde zu der Lösung  $MeSO_2Cl$  (1.64 mL,  $\rho = 1.478$  g/cm<sup>3</sup>, 21.2 mmol) zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung bereits während des Vorgangs gelb färbte. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 2 h bei RT gerührt, wobei sich bereits nach 30 min eine weiße Suspension gebildet hat. Nach 2 h wurde der Feststoff abgesaugt, in 150 mL EtOH aufgenommen und für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde im heißen Zustand

abfiltriert, der weiße Rückstand isoliert und am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute:** m = 6.12 g, n = 12.2 mmol, y = 57 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.69 (d, J = 8.2 Hz, 4H); 7.43 (d, J = 8.2 Hz, 4H); 4.90 (quint, J = 5.1 Hz, 1H); 3.53 (d, J = 5.1 Hz, 4H); 3.42 - 3.37 (m, 2H); 3.27 (s, 3H); 3.25 - 3.20 (m, 2H); 2.40 (s, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 143.4; 135.1; 129.7; 126.5; 76.5; 50.9; 50.2; 37.5; 20.7.

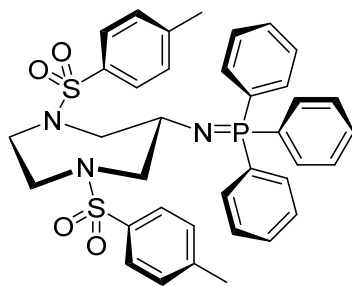
### 3.4.1.7 Synthese von 6-Azido-1,4-ditosyl-1,4-diazepan (7)



*Azide sind bei Isolierung als Feststoff potentiell explosiv, sodass davon dringend abgesehen werden sollte. Aus diesem Grund wird diese Stufe ohne Isolierung in der nächsten Stufe eingesetzt.*

Substanz **6** (5.00 g, 9.95 mmol) wurde in 100 mL wasserfreies DMF suspendiert. Nach Zugabe von  $\text{NaN}_3$  (2.00 g, 30.8 mmol) im Überschuss wurde die Reaktionsmischung auf 115°C erhitzt und für mindestens 48 h bei dieser Temperatur gerührt, sodass aus der zu Anfang weißen Suspension eine gelbliche entstand. Diese wurde nach Abkühlen auf RT filtriert und das klare, gelbe Filtrat ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt vollständig eingesetzt.

### 3.4.1.8 Synthese von Triphenylphosphin-1,4-ditosyl-1,4-diazepan-6-imid (8)

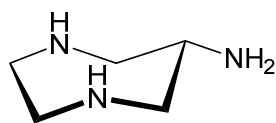


Das Filtrat **7** wurde mit  $\text{PPh}_3$  (3.00 g, 11.4 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Aus der zuvor vorliegenden Reaktionslösung fiel über Nacht das Produkt als ein weißer Feststoff aus, welcher abgesaugt und im HV getrocknet wurde. **Ausbeute:** m = 4.812 g, n = 6.12 mmol, y = 54 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7.66 - 7.53 (m, 15H); 7.42 (d, J = 8.2 Hz, 4H); 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 4H); 3.67 - 3.59 (m, 2H); 2.97 - 2.91 (m, 2H); 2.65 - 2.55 (m, 2H); 2.37 (s, 6H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 143.0; 135.8; 132.2; 132.0; 131.9; 131.6; 131.5; 131.3; 129.8; 128.7; 128.6; 126.6; 55.7; 55.5; 55.4; 47.9; 21.0.

### 3.4.1.9 Synthese von 1,4-Diazepan-6-amin-trihydrobromid (9)



Substanz **8** (4.00 g, 5.85 mmol) wurde mit 100 mL konzentrierter HBr versetzt. Bei Kontakt mit der Säure entstand aus dem Edukt eine klebrige Masse, welche sich anfänglich nicht von der Rührmaus löst. Erhitzen auf 135°C für 3 h führte zur Ausbildung einer dunkel-gelben, klaren Lösung, welche langsam auf RT abgekühlt wurde. Bereits während des Abkühlens begann weißer, kristalliner Feststoff auszufallen, bei dem es sich um das gewünschte Produkt handelt. Zur gezielten Isolierung des protonierten Liganden aus der wässrigen Lösung, wurde diese mit 150 mL EtOH versetzt und über Nacht bei 4°C gekühlt. Der weiße Feststoff wurde abgesaugt und die Restfeuchte wurde dreimal azeotrop durch Versetzen mit je 30 mL EtOH am Rotationsverdampfer entfernt. Das so gewonnen Produkt wurde anschließend über Nacht am HV getrocknet. **Ausbeute:** m = 1.60 g, n = 4.47 mmol, y = 76 %.

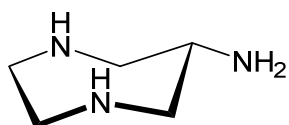
**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 4.07 (tt, J = 9.2 Hz, J = 3.5 Hz, 1H); 3.72 (dd, J = 14.3 Hz, J = 3.5 Hz, 2 H); 3.57 (m, 4H); 3.50 (dd, J = 14.3 Hz, 9.2 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 50.1; 48.6; 47.1.

**CHN-Analyse:** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>(HBr)<sub>3</sub>; M<sub>w</sub> = 357.91 g/mol

Berechnet	[%]	C: 16.78	H: 4.51	N: 11.74
Gefunden	[%]	C: 17.00	H: 4.57	N: 11.82

### 3.4.1.10 Synthese von 1,4-Diazepan-6-amin-trihydrochlorid (10)



Zur Überführung von dazu 3 HBr (**9**) in die Hydrochlorid-Form wurde AAV 1 angewandt. Es wurde mit H<sub>2</sub>O, 0.5 M HCl, 1.0 M HCl und 3.0 M HCl eluiert. Der reine Ligand wurde in seiner Hydrochlorid-Form aus der 3 M Fraktion durch Einengen am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Restwasser wurde azeotrop durch dreimaliges Beisetzen von jeweils 15 mL EtOH und erneutes Einengen zur Trockene entfernt. Nach Trocknen am HV wurde der Ligand als weißer Feststoff erhalten, welcher dazu neigt je ein Kristallwasser einzulagern. Die Isolierung des Liganden erfolgte nahezu quantitativ.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 4.07 (tt, J = 9.2 Hz, J = 3.5 Hz, 1H); 3.72 (dd, J = 14.3 Hz, J = 3.5 Hz, 2H); 3.57 (m, 4H); 3.50 (dd, J = 14.3 Hz, 9.2 Hz, 2H).

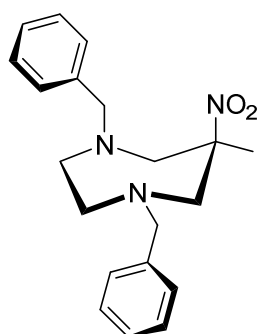
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 50.1; 48.6; 47.1.

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{HCl})_3(\text{H}_2\text{O})$ ;  $M_w = 242.58 \text{ g/mol}$

Berechnet	[%]	C: 24.76	H: 7.48	N: 17.32
Gefunden	[%]	C: 25.17	H: 7.47	N: 16.88

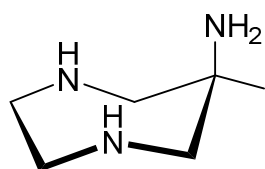
### 3.4.2 Synthese von aaz

#### 3.4.2.1 Synthese von 1,4-Dibenzyl-6-methyl-6-nitro-1,4-diazepan (11)



In dieser Nitro-Mannich-Reaktion wurden in 160 mL EtOH  $N,N'$ -Dibenzylethylendiamindiacetat (36.80 g, 100 mmol) und Nitroethan (7.3 mL,  $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$ , 100 mmol) gelöst. Anschließend wurde Paraformaldehyd (10.00 g, 330 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde diese am Rotationsverdampfer weitestgehend eingeeengt und das resultierende dunkelbraune Öl in Dichlormethan aufgenommen. Nach Extraktion mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$  Lösung wurde die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule chromatographisch aufgereinigt, wobei Dichlormethan als einziges Elutionsmittel diente. Die hierbei auftretende gelbliche Fraktion wurde gesammelt. Entfernung des Elutionsmittels am RV lieferte das gewünschte Produkt als zähes gelbliches Öl. **Ausbeute:**  $m = 22.3 \text{ g}$  (66 mmol),  $y = 66 \%$ .

#### 3.4.2.2 Synthese von 6-Amin-6-methyl-1,4-diazepan-trihydrochlorid (12)



Durch Hydrierung der Ausgangsverbindung **11** werden in einem einzigen Reaktionsschritt sowohl die aminischen Benzylschutzgruppen abgespalten als auch die exocyclische Nitro- zur Aminogruppe reduziert. Hierzu wurden zweimal je 10 g an Verbindung **11** in 100 mL eines EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  Gemisches (9:1) gelöst und mit 2.0 g Palladium auf Kohlenstoff (10 %) als Hydrierkatalysator versehen. Die Hydrierung erfolgte nachfolgend jeweils bei 5 bar  $\text{H}_2$  Druck und zwar so lange, bis kein Verbrauch an Wasserstoff mehr feststellbar war. Der spezifische Geruch nach Toluol indizierte zudem qualitativ, dass die Abspaltung der Benzylgruppen erfolgt ist. Zur Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung wurde diese über Celite<sup>®</sup> filtriert und am Rotationsverdampfer weitestgehend eingeeengt. Durch Zugabe an 3 M HCl wurde das Rohprodukt protoniert und anschließend über einen Kationentauscher (AAV 1) eluiert. Isolierung

der 3 M Fraktion erfolgte durch Einrotieren am Rotationsverdampfer. Restwasser bzw. -säure wurde weitestgehend azeotrop mit EtOH am selbigen entfernt und der resultierende weiße Feststoff am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute** gesamt:  $m = 4.7$  g (18.7 mmol),  $y = 32$  %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 7.2$ ,  $\delta$  in ppm): 3.25-3.17 (m, 2H); 3.14-3.05 (m, 4H); 1.32 (s, 3H).

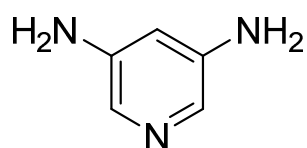
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 7.2$ ,  $\delta$  in ppm): 58.5; 58.0; 50.4; 25.6.

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3(\text{HCl})_3(\text{H}_2\text{O})_{0.71}$ ;  $M_w = 251.38$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 28.67	H: 7.88	N: 16.72
Gefunden	[%]	C: 28.89	H: 7.79	N: 16.32

### 3.4.3 Synthese von *cis*-dapi

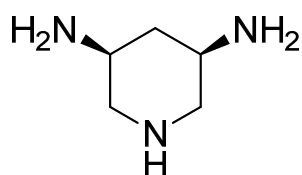
#### 3.4.3.1 Synthese von 3,5-Diaminopyridin-trihydrobromid (**13**)



In einem Bombenrohrgefäß mit Teflonschraubverschluss wurden 3,5-Dibrompyridin (10 g, 44 mmol),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (340 mg, 1 mmol) und fein gepulvertes Kupfermetall (540 mg, 8 mmol) in 70 mL konzentrierter Ammoniaklösung suspendiert und - umhüllt von einem Stahlrohr - bei  $135^\circ\text{C}$  für 18 h erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde diese unter vorsichtiger Zugabe an Magnesiumpulver so lange entkupfert, bis keine Aufschäumung mehr auftrat. Nach mehrmaliger Filtration der Suspension wurde eine klare Lösung erhalten, welche am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt wurde. Der resultierende Feststoff wurde im Folgenden unter Eisbadkühlung mit konzentrierter HBr versetzt, wobei das Produkt **13** als beiger Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und am HV bei RT getrocknet. **Ausbeute:**  $m = 4.92$  g (14 mmol),  $y = 32$  %.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 7.39 (d,  $J = 2$  Hz, 2H); 6.95 (t,  $J = 2$  Hz, 1H).

#### 3.4.3.2 Synthese von *cis*-3,5-Diaminopiperidin-trihydrochlorid (**14**)



In einem Gemisch, bestehend aus 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 12 mL konzentrierter HCl wurde Substanz **13** (16.48 g, 44.6 mmol) gelöst und mit Rh/C (1.04 g) als Hydrierkatalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 5 bar  $\text{H}_2$  Druck so lange hydriert, bis

kein Wasserstoffverbrauch mehr festzustellen war (i.d.R. zwei Tage). Nach erfolgter Hydrierung wurde der Katalysator mittels Filtration über Celite<sup>®</sup> abgetrennt (falls nötig wurde der Vorgang wiederholt) und das klare Filtrat mit der dreifachen Mengen an Wasser verdünnt. Zur Isolierung des Liganden in seiner vollständig protonierten Form wurde über einen Kationentauscher eluiert (AAV 1). Einengen der 3 M HCl Fraktion bis zur Trockne und anschließendes Trocknen am HV bei RT liefert das gewünschte Produkt als weißen Feststoff. **Ausbeute:** m = 5.34 g (24 mmol), y = 54 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 3.87-3.79 (m, 4H); 3.18 (t, J = 12 Hz, 2H); 2.74-2.68 (m, 1H); 1.97 (q, J = 12 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>2</sub>O, δ in ppm): 46.6; 46.1; 33.4.

**CHN-Analyse:** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>(HCl)<sub>3</sub>; M<sub>w</sub> = 224.56 g/mol

Berechnet	[%]	C: 26.74	H: 7.18	N: 18.71
Gefunden	[%]	C: 27.06	H: 7.20	N: 18.31

### 3.5 Synthese von Kokristallen des Liganden dazol

#### 3.5.1 Synthese von [H<sub>2</sub>dazol]<sup>2+</sup>{[K-μ<sub>2</sub>(Cl<sub>3</sub>)]<sup>2-</sup>}<sub>∞</sub> (15)

Substanz **5** (1.20 g, 3.97 mmol) wurde in 10 mL Wasser gelöst und über einen konditionierten Anionentauscher in der OH<sup>-</sup>-Form (AAV 2) mit Wasser eluiert. Die stark basische Fraktion (pH ~ 10) wurde gesammelt (ca. 150 mL), eingengt und das resultierende zähe, gelbe Öl in 4 mL 3 M HCl gelöst. Zu dieser Lösung wurde zusätzlich ein Äquivalent KCl (295.96 mg, 3.97 mmol) gegeben und in Lösung gebracht. Einkristalle konnten durch langsames Eindampfen der sauren Lösung unter Laboratmosphäre erhalten werden. **Ausbeute:** n.b..

NMR Spektren entsprechen denen der reinen Substanz **5**.

**CHN-Analyse:** C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O(HCl)<sub>2</sub>(KCl) ; M<sub>w</sub> = 263.64 g/mol

Berechnet	[%]	C: 22.78	H: 5.35	N: 10.63
Gefunden	[%]	C: 22.81	H: 5.66	N: 10.29



### 3.5.2 Synthese von $[\text{H}_2\text{dazol}]^{2+}\{[\text{K}-\mu_2(\text{Br}_3)]^{2-}\}_\infty$ (16)

Substanz **4** (1.00 g, 3.45 mmol) wurde in 10 mL Wasser gelöst und über einen konditionierten Anionentauscher in der OH<sup>-</sup>-Form (AAV 2) mit Wasser eluiert. Die stark basische Fraktion (pH ~ 10) wurde gesammelt (ca. 150 mL), eingeengt und das resultierende zähe gelbe Öl in 4 mL 6 M HBr gelöst. Zu dieser Lösung wurde zusätzlich ein Äquivalent KBr (410.55 mg, 3.45 mmol) gegeben und in Lösung gebracht. Einkristalle konnten durch langsames Eindampfen der sauren Lösung unter Laboratmosphäre erhalten werden. **Ausbeute:** n.b..

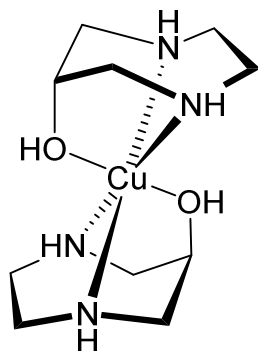
NMR Spektren entsprechen denen der reinen Substanz **4**. Da die kristalline Probe eintrocknete, konnte **keine verwertbare** CHN-Analyse erhalten werden. (Vgl. „Berechnet“ und „Gefunden“)

**CHN-Analyse:**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}(\text{HBr})_2(\text{KBr})$ ;  $M_w = 396.99$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 15.13	H: 3.56	N: 7.06
Gefunden	[%]	C: 12.98	H: 2.96	N: 6.14

## 3.6 Synthese von Nicht-Platin-Komplexen mit dem Liganden dazol

### 3.6.1 Synthese von *trans*-Kupfer(II)-Komplexen im Verhältnis M:L - 1:2



Anm.: Aus der Bestimmung der Stabilitätskonstanten mit  $\text{Cu}^{2+}$  war ersichtlich, dass sich eine  $\text{ML}_2$ -Spezies in Lösung ausbilden sollte. Ziel war es ebendiese aus Lösung zu kristallisieren und die Bindungsverhältnisse im Festkörper zu untersuchen. Alle drei hier vorgestellten und synthetisierten Kristalle zeigen eine mäßig gute Übereinstimmung in den CHN-Analysen. Dieser Umstand konnte selbst nach mehrmaligen Umkristallisationen nicht verbessert werden.

#### 3.6.1.1 Synthese von *trans*- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dazol})_2](\text{Br})_2$ (17)

$\text{CuBr}_2$  (89 mg, 0.40 mmol) und  $\text{dazol}(\text{HBr})_{2.15}$  (238 mg, 0.82 mmol) wurden in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei RT gelöst und über einen Spritzenfilter (0.2  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Der anfängliche pH von 2 wurde mittels 1.0 M KOH auf pH = 7-8 eingestellt, wobei die Lösung eine blau-violette Farbe annahm. Zum langsamen Eindampfen wurde die Lösung mehrere Tage an Laboratmosphäre ruhen gelassen. Hierbei bildeten sich blaue Einkristalle aus. **Ausbeute:** n.b..

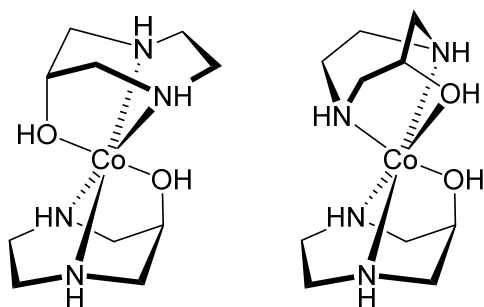
### 3.6.1.2 Synthese von *trans*-[Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>] (18)

CuCl<sub>2</sub> (134 mg, 1.0 mmol) und dazol(HCl)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>0.4</sub> (196 mg, 1.0 mmol) wurden zusammen in ca. 2 mL H<sub>2</sub>O gelöst und der pH mittels 0.1 M und 1.0 M KOH auf 3.5 eingestellt. Zwar bilden sich in diesem pH Bereich nicht die ML<sub>2</sub>-Komplexe aus, jedoch wird durch das Eindampfen an Laboratmosphäre der pH-Wert dadurch steigen, da die eingebrachte Stoffmenge an Hydroxidionen konstant bleibt. Nach Einengen der klaren Lösung durch Erhitzen eines offenen Schnappdeckelglases auf einer Heizplatte, bildete sich ein bräunlicher Niederschlag aus, welcher über einen Spritzenfilter entfernt wurde (0.2 µm). Anschließend wurde die wässrige Phase in einem Exsikkator mit MeOH über drei Tage hinweg angereichert, für 5 s im Ultraschallbad behandelt und für vier Tage bei 4°C gekühlt. Es resultierten einige wenige Einkristalle. **Ausbeute:** n.b..

### 3.6.1.3 Synthese von *trans*-[Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (19)

Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (113 mg, 0.30 mmol) und dazol(HCl)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>0.21</sub> (115 mg, 0.60 mmol) wurden in 3 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Die Lösung wurde mit 1 M NaOH auf pH > 10 eingestellt und im Anschluss wurde NaClO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (180 mg, 0.78 mmol) zugesetzt. Zur Kristallisation wurde die Lösung in eine abgeschmolzene Pasteurpipette überführt. Nach Eindampfen über 6-7 Tage resultierten geeignete violette Einkristalle. **Ausbeute:** n.b..

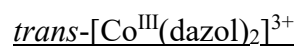
### 3.6.2 Synthese von *trans*- und *cis*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (20)



CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (118.76 mg, 0.499 mmol) und dazol · 2 HCl (**5**, 204.44 mg, 1.0 mmol) wurden in 25 mL H<sub>2</sub>O gelöst, mittels 1.0 M KOH wurde auf pH = 10 eingestellt und ein konstanter Strom an Sauerstoff durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach 10 min war bereits eine deutliche Farbänderung der

Reaktionsmischung von leicht rötlich nach kirschrot zu erkennen. Mittels Indikatorpapier wurde der pH-Wert der Reaktionslösung kontrolliert und so lange auf pH = 10 wieder eingestellt, bis keine Änderung hin zu sauren pH-Werten mehr feststellbar war. Test auf Co<sup>2+</sup> erfolgte kolorimetrisch mit Teststäbchen der Fa. Merck (Artikelnummer: 1.1002.0001) und indizierte bereits nach ein bis zwei Tagen eine vollständige Oxidation von Co<sup>2+</sup> zu Co<sup>3+</sup>. Die Reaktionslösung wurde über einen Spritzenfilter von möglichen Feststoffen befreit und auf eine SP Sephadex C-25 Säule in der Na<sup>+</sup>-Form plan aufgetragen (AAV 3, effektive Säulenlänge: 1.80

m; kein Gradient für Trennung verwendet). Elution der Reaktionsmischung mit einer 0.05 M Trinatriumcitratlösung lieferte zwei, scharf(!) voneinander getrennte, rote Banden. Diese wurden einzeln von der Säule isoliert und direkt mit 3 M HCl versetzt, so dass der pH  $\sim$  1 betrug. Beide isolierten Banden wurden separat über einen konditionierten Kationentauscher (AAV 1) entsalzt (1 L H<sub>2</sub>O, 1 L 0.5 M HCl, 1 L 1.0 M HCl, 1 L 3.0 M HCl) und die jeweiligen Cobalt(III)-Komplexe aus den 3 M HCl Fraktionen wiedergewonnen. Einengen der jeweiligen 3 M HCl Fraktion am RV bei 60°C lieferte die beiden Cobalt(III)-Isomeren (**Anm.:** Tatsächlich muss es sich bei der Ausbildung der Cobalt(III)-Komplexe um insgesamt drei Isomere handeln, wobei eines auf das *trans*- und zwei auf die *cis*-Isomere entfallen. Bei letzteren handelt es sich um zwei Enantiomere, da die Komplexbildung nicht enantioselektiv verläuft. Das Enantiomerenpaar ist im NMR in achiraler Umgebung allerdings nicht unterscheidbar und liefert dementsprechend den gleichen Satz von Signalen.) Bande 1 (geringere Retentionszeit) enthielt das *trans*-Isomer, wohingegen Band 2, aufgrund von Isomerisierung, sowohl das *trans*- als auch *cis*-Isomer enthielt. Dabei läuft die Isomerisierung sowohl unter sauren als auch basischen Bedingungen unter erhöhter Temperatur ab. Aus diesem Grund ist es nicht möglich gewesen das *cis*-Isomer ohne Isomerisierung zum *trans*-Isomer herzustellen. Umgekehrt gilt jedoch, dass eine selektive Synthese des *trans*-Isomeren unter sauren oder basischen Bedingungen bei erhöhter Temperatur ( $\sim$  60°C) erreicht werden kann. Hierzu muss die jeweilige Reaktionsmischung nach vollständiger Oxidation zu Co<sup>3+</sup> bei basischen pH-Werten und 70°C für zwei bis drei Tage weiter gerührt werden. Eine vollständige Isomerisierung unter salzsauren Bedingungen hingegen wird erst nach neun Tagen bei Rühren unter Rückfluss erreicht. Durch langsames Eindampfen einer salzsauren Lösung von *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> konnten geeignete Einkristalle der Zusammensetzung *trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>](Cl)(ClO<sub>4</sub>)·(H<sub>2</sub>O) gezüchtet werden.



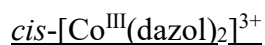
<sup>1</sup>H-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 7.10 (br, 1.2H); 3.50 (m, 2H); 3.43-3.37 (m, 4H); 3.27-3.23 (m, 4H); 2.93-2.87 (m, 4H); 2.51-2.48 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 76.40; 76.38; 62.03; 61.91; 54.79; 54.67.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 7.5,  $\delta$  in ppm): 6.33 (br, 0.6H); 3.47-3.36 (m, 4H); 3.21 (m, 2H); 3.04-3.00 (m, 4H); 2.74-2.72 (m, 4H); 2.29-2.26 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, pH\* = 7.5,  $\delta$  in ppm): 74.7; 63.5; 54.3.

NMR-Spektren basischer als  $\text{pH}^* = 7.5$  besitzen identische Werte.



*Anm.: Da es sich immer um ein Gemisch aus cis- und trans- Isomer handelt, sind dies die Werte, welche sich nach Ausschluss der Signale des trans-Isomeren ergeben. Die in den Spektren tatsächlich auftretende Signalanzahl ist naturgemäß höher.*

$^1\text{H}$ -NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.24 (m, 2H); 4.03-3.94 (m, 2H); 3.50 (m, 2H); 3.30-3.20 (m, 4H); 3.16-3.09 (m, 2H); 2.97-2.87 (m, 2H); 2.74 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2H); 2.37 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 76.8; 63.1; 62.2; 57.0; 55.2.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 8.0$ ,  $\delta$  in ppm): 3.77-3.65 (m, 2H); 3.46-3.23 (m, 4H), 3.12 (d,  $J = 12.4$  Hz, 2H); 2.98-2.85 (m, 6H); 2.33 (d,  $J = 12$  Hz, 2H); 2.20 (d,  $J = 12$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* = 8.0$ ,  $\delta$  in ppm): 75.7; 64.7; 63.8; 55.2; 54.3.

NMR-Spektren basischer als  $\text{pH}^* = 8.0$  besitzen identische Werte.

## 3.7 Synthese von Platinkomplexen

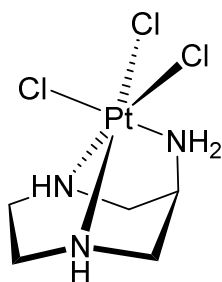
### 3.7.1 Synthese von Platin(IV)-Komplexen

#### 3.7.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 für Platin(IV)-Komplexe (AAV 4)

Zur Synthese von  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  Komplexen im Verhältnis 1:1 (Pt:L) eignet sich sowohl  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als auch  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  als Edukt. Erst genanntes Edukt besitzt eine ausgesprochen hohe Hygroskopie, sodass beim Abwiegen zügig gearbeitet werden muss, da sich sinngemäß die Einwaage schnell verfälscht. Dieser Effekt ist entsprechend den äußeren Witterungsbedingungen mal mehr oder weniger ausgeprägt. Aus rein pragmatischen Gründen wird deswegen das Diammoniumsalz als Platin(IV) precursor bevorzugt, da dieses keine nennenswerten hygroskopischen Eigenschaften unter normalen Arbeitsbedingungen besitzt. Weiterhin ist  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bereits bei RT sehr gut löslich, wohingegen  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  erst unter Wärmezufuhr in Lösung geht.

Der gewünschten Ansatzgröße entsprechend werden der Platin precursor und der Ligand in seiner Hydrochloridform Wasser gelöst, so dass die Ligandkonzentration ca. 20-60 mM beträgt. Die so erhaltene saure Reaktionsmischung wird anschließend für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung über einen konditionierten Kationentauscher (AAV 1) eluiert. Das benötigte Volumen an Elutionsmittel richtet sich nach der gewählten Ansatzgröße und Menge an Austauschharz. Wird  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Edukt eingesetzt, so wird im Anschluss an Wasser direkt mit 0.5 M HCl eluiert, wohingegen bei Einsatz von  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  als Edukt das Ammoniumion mit 0.1 M HCl von der Säule gespült wird, bevor der Platin(IV)-Komplex mit 0.5 M HCl eluiert wird. Die Platin(IV)-Komplexe mit der Ladung +1 werden aus der 0.5 M HCl Fraktion durch Einengen am Rotationsverdampfer bei 60°C gewonnen. Restwasser und -salzsäure werden azeotrop mit Hilfe von Ethanol am Rotationsverdampfer weitestgehend entfernt und das Produkt über Nacht am HV bei RT getrocknet.

### 3.7.1.2 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (21)



$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (517.81 mg, 1.0 mmol) und  $\text{daza} \cdot (\text{HCl})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10**, 242.22 mg, 1.0 mmol) werden in 50 mL Wasser gelöst. Die Komplexsynthese und Isolierung des Komplexes erfolgen nach AAV 4. **Ausbeute:** m = 393 mg; n = 0.87 mmol; y = 87 %. Durch Einengen einer salzsauren Lösung konnten gelbe Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.18-4.13 (m, 2H); 3.88 (d,  $J = 14.2$  Hz, 2H); 3.53 (m,  $J_{\text{Pt-H}} = 51.4$  Hz, 1H); 3.10-3.53 (m, 4H).

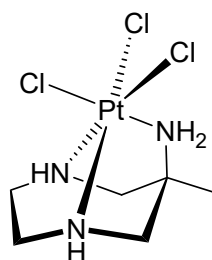
$^{13}\text{C-NMR}$  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 64.5; 63.9; 60.2.

$^{195}\text{Pt-NMR}$  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -594.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;  $M_w = 452.07$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 13.28	H: 2.90	N: 9.30
Gefunden	[%]	C: 13.30	H: 3.01	N: 9.38

### 3.7.1.3 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (22)



$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1035.91 mg, 2.0 mmol) und  $\text{aaz} \cdot (\text{HCl})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.71}$  (**12**, 502.50 mg, 2.0 mmol) werden in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Komplexsynthese und Isolierung des Komplexes erfolgen nach AAV 4. **Ausbeute:** m = 793 mg; n = 1.70 mmol; y = 85 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.16-4.11 (m, 2H); 3.79 (d,  $J = 13.4$  Hz, 2H); 3.20 (d,  $J = 13.4$  Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 43.5$  Hz, 2H); 3.03 (m,  $J_{\text{Pt-H}} = 44.1$  Hz, 2H); 1.58 (s, 3H).

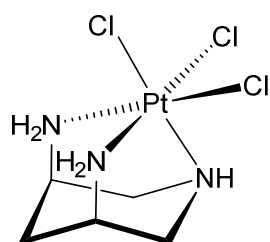
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 72.2; 68.0; 60.3; 17.3.

**$^{195}\text{Pt-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -540.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;  $M_w = 466.10$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 15.46	H: 3.24	N: 9.02
Gefunden	[%]	C: 15.50	H: 3.68	N: 9.17

### 3.7.1.4 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (23)



$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1035.20 mg, 2.0 mmol) und *cis*-dapi $\cdot(\text{HCl})_3$  (**14**, 449.12 mg, 2.0 mmol) werden in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Komplexsynthese und Isolierung der Komplexe erfolgen nach AAV 4. **Ausbeute:**  $m = 813$  mg;  $n = 1.80$  mmol;  $y = 90$  %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 3.59 (d,  $J = 12.3$  Hz, 2H); 3.51 (m,  $J_{\text{Pt-H}} = 50.2$  Hz, 2H); 2.98 (d,  $J = 12.3$  Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 52.2$  Hz, 2H); 2.39-2.30 (m, 1H), 2.23-2.15 (m, 1H).

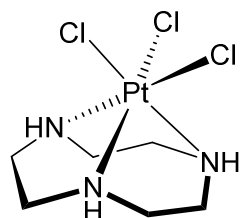
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 61.2; 56.4; 31.5.

**$^{195}\text{Pt-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -685.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;  $M_w = 452.07$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 13.28	H: 2.90	N: 9.30
Gefunden	[%]	C: 12.89	H: 3.49	N: 9.33

### 3.7.1.5 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (24)



$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1145 mg, 2.0 mmol) und tacn $\cdot(\text{HCl})_3$  (486 mg, 2.0 mmol) wurden in 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Da sich während der Reaktion ein oranger Feststoff bildet, welcher nicht mehr in Lösung geht, wurde dieser aus der heißen Reaktionslösung abfiltriert. Die weitere Komplexsynthese und Isolierung des Komplexes erfolgten nach AAV 4. **Ausbeute:**  $m = 737$  mg,

$n = 1.1$  mmol,  $y = 55$  %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 3.87-3.73 (m, 6H); 3.36-3.19 (m, 6H).

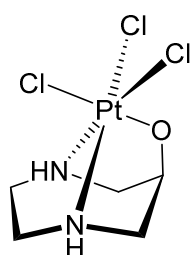
$^{13}\text{C}$ -NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 58.2.

$^{195}\text{Pt}$ -NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): (-829.) Signal:Rausch-Verhältnis schlecht.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}\cdot(\text{HCl})_{5.15}$ ;  $M_w = 653.87$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 11.02	H: 3.11	N: 6.43
Gefunden	[%]	C: 11.17	H: 2.62	N: 6.20

### 3.7.1.6 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_4)\text{Cl}_3]$ (**25**)



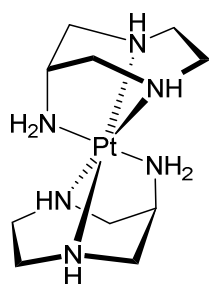
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  (1331 mg, 3.0 mmol) und  $\text{dazol}\cdot(\text{HCl})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.83}$  (**5**, 612 mg, 3.0 mmol) wurden in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Bereits nach 2 h begann ein gelber Feststoff aus der Lösung auszufallen, wobei es sich hierbei bereits um den neutral geladenen Zielkomplex handelte. Nach Abkühlen auf RT wurde der gelbe Feststoff von der Lösung abgetrennt und im HV bei RT über Nacht getrocknet. **Ausbeute:** 1.038 g;  $n = 2.5$  mmol;  $y = 83$  %.

$^1\text{H}$ -NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.10-4.03 (m, 2H); 3.67-3.60 (m, 2H); 3.43-3.39 (m, 1H); 3.00-2.95 (m, 2H); 2.45-2.39 (m, 2H).

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ ;  $M_w = 416.60$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 14.42	H: 2.66	N: 6.72
Gefunden	[%]	C: 14.69	H: 2.80	N: 6.67

### 3.7.1.7 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})_2](\text{NO}_3)_4$ (**26**)



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{daza})\text{Cl}_3]\text{Cl}$  (**21**, 452 mg, 1.0 mmol) wurde in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  unter gelindem Erhitzen bei  $40^\circ\text{C}$  gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung bestehend aus  $\text{AgNO}_3$  (666 mg, 3.92 mmol) langsam zur Platinkomplexlösung zuge tropft, wobei schwerlösliches Silberchlorid als weißer Feststoff ausfiel. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für weitere 30 min bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt und nach Abkühlen auf RT das Silberchlorid mittels Filtration abgetrennt. Zu der resultierenden klaren Lösung wurde daza (115 mg, 1.0 mmol), welches zuvor über einen Anionentauscher in der  $\text{OH}^-$ -Form deprotoniert worden ist (AAV 2), zuge tropft und bei  $60^\circ\text{C}$  für 3 h erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bei  $60^\circ\text{C}$  weitestgehend eingedunstet und zum weiteren Eindampfen in ein Rollrandglas überführt.

Nach mehreren Tagen konnten farblose Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. **Ausbeute:** n.b..

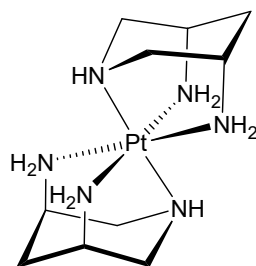
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 4.00-3.92 (m, 4H); 3.92-3.81 (m, 4H); 3.80-3.63 (m,  $J_{\text{Pt-H}} \sim 45$  Hz, 2H); 3.49-3.31 (m,  $J_{\text{Pt-H}} \sim 48$  Hz, 4H); 3.00 (d,  $J = 13.8$  Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 50.0$  Hz, 4H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 64.2; 59.7; 57.7.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3)_2](\text{NO}_3)_4$ ;  $M_w = 673.46$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 17.83	H: 3.89	N: 20.80
Gefunden	[%]	C: 18.17	H: 3.89	N: 20.56

### 3.7.1.8 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})_2]\text{Cl}_4$ (27)

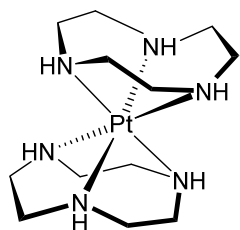


Über einen Anionentauscher in der  $\text{OH}^-$ -Form wurde  $\text{cis-dapi} \cdot (\text{HCl})_3$  (225 mg, 1.00 mmol) deprotoniert und das stark basische Eluat am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 90 mL eingengt. Zu dieser Lösung wurde  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (227 mg, 0.55 mmol) bei RT zugegeben und die resultierende rote Lösung über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach 1 h bildete sich zwischenzeitlich eine beige Suspension, welche sich über Nacht allerdings wieder vollständig auflöste ( $\text{pH} = 7$ , gelbe Farbe). Der pH wurde auf  $\text{pH} = 5$  eingestellt und für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Da der pH-Wert sich konstant verhielt, wurde die Reaktionsmischung eingengt und zur Kristallisation in ein Rollrandglas überführt. Nach 20 Tagen resultierten wenige orange Kristalle, welche abfiltriert wurden. **Ausbeute:** n.b..

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 3.83 (m,  $J_{\text{Pt-H}} \sim 42$  Hz, 4H); 3.49 (d,  $J = 13.4$  Hz, 4H); 3.28 (d,  $J = 13.4$  Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 47.0$  Hz, 4H); 2.47-2.39 (m, 2H); 2.37-2.38 (m, 2H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  in ppm): 54.6; 47.5; 23.8.

### 3.7.1.9 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2][\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28)



Der Ligand  $\text{tacn} \cdot (\text{HCl})_3$  (400 mg, 1.68 mmol) wurde in Wasser vorgelöst und der pH der Lösung mittels 1 M KOH auf  $\text{pH} = 7$  eingestellt. Anschließend wurde die Lösung mittels  $\text{N}_2$  entgast und eine  $\text{N}_2$ -Atmosphäre im Kolben hergestellt. Über eine Kanüle wurde hierzu ein Äquivalent  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (696 mg, 1.68 mmol) zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung



bei 80°C für 3 h erhitzt. Währenddessen schied sich aus der klaren Lösung ein schwarzer, metallisch glänzender Feststoff ab. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um nanokristallines Platin. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dieses abfiltriert und getrocknet ( $m = 176$  mg), das klare Filtrat wurde über einen Kationentauscher eluiert (AAV 1; 1 L H<sub>2</sub>O; 1 L 0.5 M HCl; 1 L 1.0 M HCl; 2 L 3.0 M HCl; 1 L 6 M HCl). Aufkonzentrieren und anschließendes Eindampfen der 3 M HCl führten zur Ausbildung einiger weniger rötlicher Kristalle, bei denen es sich um die Verbindung **28** handelte. **Ausbeute:** n.b..

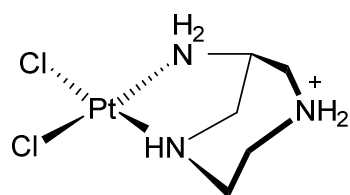
### 3.7.2 Synthese von Platin(II)-Komplexen

#### 3.7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 für Platin(II)-Komplexe (AAV 5)

In 0.1 M HCl wird der entsprechende 1:1 Pt<sup>IV</sup>-Komplex bei 30 -50°C vorgelöst, sodass eine ca. 0.01 M Lösung resultiert. Zur Reduktion wird ein, entsprechend der Stoffmenge an eingesetztem Komplex, Überschuss (1.5-4 Äquivalente) an fein gemahlenem Zinkpulver auf einen Schlag zugegeben. Nach Aufschäumung wird die Reaktionsmischung für 10-15 min bei 30-40°C weitergerührt und anschließend über einen Nylonspritzenfilter (Porenweite: 0.45 µm) filtriert. Elution der so erhaltenen klaren Lösung über einen konditionierten Kationenaustauscher (AAV 1) und Isolierung der 0.5 M HCl Fraktion durch Einengen am Rotationsverdampfer bei 60°C führt zum Zielkomplex. Restwasser und -salzsäure werden mit Hilfe von EtOH azeotrop entfernt und der Platin(II)-Komplex über Nacht am HV bei RT getrocknet.

**Anmerkung:** Bei den CHN-Analysen der Platin(II)-Komplexe **29-31** ist auffallend, dass die gemessenen Werten schlecht mit den berechneten übereinstimmen. Erst durch das Einrechnen von HCl (da die Komplexe aus salzsaurem Medium isoliert worden sind) werden gute Übereinstimmungen gefunden. Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass nicht durch eine andere Methode überprüft werden konnte, ob die Einrechnung von HCl gerechtfertigt ist. Die NMR-Daten weisen keine unerwarteten Signale auf.

#### 3.7.2.2 Synthese von [Pt<sup>II</sup>(Hdaza)Cl<sub>2</sub>]Cl (**29**)



[Pt<sup>IV</sup>(daza)Cl<sub>3</sub>]Cl (**21**, 233 mg, 0.49 mmol) wurde in 30 mL 0.1 M HCl bei 50°C gelöst, anschließend erfolgte Zugabe an Zinkpulver (105 mg, 1.6 mmol). Synthese erfolgt nach AAV 5. **Ausbeute:**  $m = 195$  mg;  $n = 0.36$  mmol;  $y = 75$  %.

**$^1\text{H}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.37 (ddd,  $J = 14.6$  Hz,  $J = 10.4$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1H); 3.85 (dd,  $J = 15.5$  Hz,  $J = 8.1$  Hz, 1H); 3.70 (ddd,  $J = 14.8$  Hz,  $J = 3.9$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1H); 3.59-3.47 (m, 3H); 3.35 (ddd,  $J = 14.5$  Hz,  $J = 5.6$  Hz,  $J = 5.6$  Hz, 1H); 3.09 (dddd,  $J = 14.6$  Hz,  $J = 10.4$  Hz,  $J = 3.9$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 1H); 2.93 (dd,  $J = 14.6$  Hz, 2.1 Hz, 1H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 61.5; 58.5; 53.3; 52.7; 50.6.

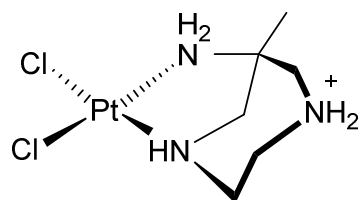
**$^{195}\text{Pt}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -2448.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot (\text{HCl})_{3.3}]$ ;  $M_w = 537.95$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 11.16	H: 3.24	N: 7.81
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 11.03	H: 3.08	N: 7.96
----------	-----	----------	---------	---------

### 3.7.2.3 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Haaz})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (30)



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{aaz})\text{Cl}_3]\text{Cl}$  (**22**, 230 mg, 0.49 mmol) wurde in 30 mL 0.1 M HCl bei 50°C gelöst, anschließend erfolgte Zugabe an Zinkpulver (100 mg, 1.5 mmol). Die Komplexsynthese und Isolierung des Komplexes erfolgen nach AAV 5. **Ausbeute:**  $m = 212$  mg;

$n = 0.40$  mmol;  $y = 82\%$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.33-4.26 (m, 1H); 3.72 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H); 3.66-3.58 (m, 2H); 3.56 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H); 3.23 (dd,  $J = 14.4$  Hz,  $J = 6.3$  Hz, 1H); 3.18-3.10 (m, 1H); 3.07 (dd,  $J = 14.6$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 1H); 1.53 (s, 3H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 66.3; 65.6; 58.5; 52.5; 49.8; 25.4.

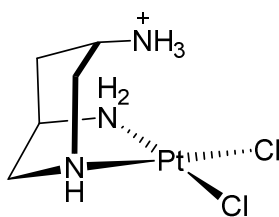
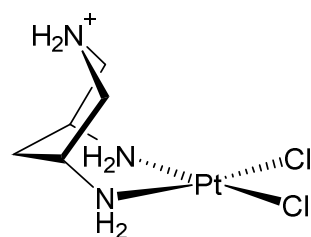
**$^{195}\text{Pt}$ -NMR** (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -2377.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot (\text{HCl})_{2.8}]$ ;  $M_w = 533.75$  g/mol

Berechnet	[%]	C: 13.50	H: 3.55	N: 7.87
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 13.53	H: 3.75	N: 7.81
----------	-----	----------	---------	---------

### 3.7.2.4 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{cis-Hdapi})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (31)



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{cis-dapi})\text{Cl}_3]\text{Cl}$  (**23**, 221 mg, 0.49 mmol) wurde in 30 mL 0.1 M HCl bei 50°C gelöst, anschließend erfolgte Zugabe an Zinkpulver (100 mg, 1.5 mmol).

Die Komplexsynthese und Isolierung des Komplexes erfolgen nach AAV 5. Bei der Reduktion entstehen drei unterschiedliche Isomere, wobei zwei davon ein Enantiomerenpaar bilden. Es bleibt zu erwähnen, dass die Isomere mit der Punktgruppe  $C_s$  und  $C_1$  durch korrelierte NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY) eindeutig voneinander unterschieden werden können, allerdings nicht präparativ voneinander getrennt wurden. **Ausbeute:**  $m = 200$  mg;  $n = 0.41$  mmol;  $y = 84$  %.

$C_s$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 3.63 (d,  $J = 14.5$  Hz, 2H); 3.46 (m, 2H); 3.32 (m, 2H); 2.31 (dt,  $J = 15.8$  Hz,  $J = 4.0$  Hz, 1H); 1.92 (dtt,  $J = 15.8$  Hz,  $J = 4.0$  Hz,  $J = 2.4$  Hz, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 46.7; 43.1; 31.6.

$C_1$ -[Pt<sup>II</sup>(*cis*-Hdapi)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 3.88 (m, 1H); 3.47 (m, 2H); 3.24 (m, 2H); 2.63 (m, 1H); 2.36 (m, 1H); 2.12 (m, 1H).

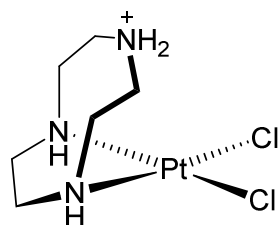
<sup>13</sup>C-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 61.1; 54.5; 54.1; 44.8; 30.5.

**CHN-Analyse:** [Pt<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)Cl·(HCl)<sub>1.9</sub>; M<sub>w</sub> = 486.90 g/mol

Berechnet	[%]	C: 12.33	H: 3.29	N: 8.63
Gefunden	[%]	C: 12.34	H: 3.04	N: 8.64

Anm.: Die CHN-Analyse versteht sich als Analyse des Isomerengemisches, da eine Trennung der isomeren Formen nicht erfolgt ist.

### 3.7.2.5 Synthese von [Pt<sup>II</sup>(Htacn)Cl<sub>2</sub>]Cl (32)



[Pt<sup>IV</sup>(tacn)Cl<sub>3</sub>]Cl (**24**, 230 mg, 0.35 mmol) wurde in 30 mL 0.1 M HCl bei 55°C gelöst, anschließend erfolgte Zugabe an Zinkpulver (106 mg, 1.62 mmol). Die Komplexsynthese und Isolierung erfolgen nach AAV 5. **Ausbeute:**  $m = 187$  mg;  $n = 0.28$  mmol;  $y = 80$  %.

<sup>1</sup>H-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.20-4.13 (m, 2H); 3.66-3.56 (m, 4H); 3.37-3.27 (m, 2H); 3.15-3.07 (m, 2H); 3.01-2.95 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 57.2; 52.9; 50.4.

<sup>195</sup>Pt-NMR (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): -2415.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot(\text{HCl})_{6.5}$ ;  $M_w = 668.65 \text{ g/mol}$

Berechnet	[%]	C: 10.78	H: 3.39	N: 6.28
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 10.84	H: 2.51	N: 6.26
----------	-----	----------	---------	---------

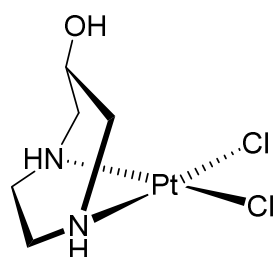
Isolierung durch Kristallisation nach Reduktion ohne Anwendung von AAV 5 lieferte hingegen den Komplex mit  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  als Gegenion.

**CHN-Analyse:**  $([\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}_2)])_2[\text{ZnCl}_4]$ ;  $M_w = 999.60 \text{ g/mol}$

Berechnet	[%]	C: 14.42	H: 3.23	N: 8.41
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 14.51	H: 3.43	N: 8.51
----------	-----	----------	---------	---------

### 3.7.2.6 Synthese von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dazol})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (33)



$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dazolH}_1)\text{Cl}_3]$  (**25**, 230 mg, 0.55 mmol) wurde in 35 mL 0.1 M HCl suspendiert und auf 65°C erhitzt, wobei die Suspension bestehen blieb.

Nach Zugabe an Zinkpulver (105 mg, 1.62 mmol) und Rühren bei 65°C für 10 min löste sich diese fast vollständig auf. Der verbliebene wenige Anteil an Feststoff wurde durch Filtration über einen Spritzenfilter entfernt (Nylon, 0.2  $\mu\text{m}$ ) und auf einen Kationentauscher aufgetragen (AAV 1). Aufgrund der

neutralen elektrischen Ladung des Komplexes wurde dieser aus der  $\text{H}_2\text{O}$  Fraktion isoliert. (Alle anderen Fraktionen enthielten keinen Platinkomplex.) Isolierung erfolgte durch Einengen am Rotationsverdampfer bei 60°C zur Trockene. Restwasser wurde azeotrop mit Hilfe von EtOH weitestgehend entfernt. Das so erhaltene Produkt wurde am HV bei RT über Nacht getrocknet.

**Ausbeute:**  $m = 144 \text{ mg}$ ;  $n = 0.38 \text{ mmol}$ ;  $y = 70 \%$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 4.39 (tt,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H); 3.45-3.31 (m, 6H); 2.86 (m, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (0.1 M DCl,  $\delta$  in ppm): 64.1; 59.5; 55.5.

**CHN-Analyse:**  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ;  $M_w = 382.15 \text{ g/mol}$

Berechnet	[%]	C: 15.72	H: 3.16	N: 7.33
-----------	-----	----------	---------	---------

Gefunden	[%]	C: 15.71	H: 3.13	N: 7.24
----------	-----	----------	---------	---------

## 4. Kristallographischer Anhang

### H<sub>2</sub>dazol(Br)<sub>2</sub>

Operator	Volker Huch	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Identifikationscode	sh4074_a	
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	
Formelmasse	278.00	
Temperatur	142(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zellkonstanten	a = 7.7005(4) Å	α = 90°.
	b = 9.2774(5) Å	β = 90°.
	c = 12.6853(6) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	906.25(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.038 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	8.889 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	544	
Kristallgröße	0.228 x 0.070 x 0.019 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.720 bis 27.585°.	
hkl Bereich	-8 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	4858	
Unabhängige Reflexe	2089 [R(int) = 0.0502]	
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7456 and 0.5761	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	2089 / 5 / 106	
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	0.932	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0372, wR <sub>2</sub> = 0.0594	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0483, wR <sub>2</sub> = 0.0632	
Absolute Struktur Parameter	0.05(2)	
Restelektronendichte/größte Lücke	0.614 und -0.512 e.Å <sup>-3</sup>	

## $\text{H}_2\text{dazol}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Cl})_3]^{2-}\}_\infty$

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3529
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{KN}_2\text{O}$
Formelmasse	263.63 g/mol
Temperatur	152(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Zellkonstanten	$a = 8.9243(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 7.5163(2)$ Å $\beta = 97.3310(18)^\circ$ .
	$c = 16.7098(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$1111.69(5)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	$1.575$ g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$1.159$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	544
Kristallgröße	$0.40 \times 0.19 \times 0.15$ mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.46 bis $36.68^\circ$ .
hkl Bereich	$-13 \leq h \leq 14$ , $-10 \leq k \leq 12$ , $-28 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	18962
Unabhängige Reflexe	5501 [ $R(\text{int}) = 0.0335$ ]
Vollständigkeit bis $\theta = 36.68^\circ$	99.3 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.8435 und 0.6529
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	5501 / 5 / 124
Goodness-of-fit $F^2$	1.078
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0415$ , $wR_2 = 0.1020$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0649$ , $wR_2 = 0.1138$
Restelektronendichte/größte Lücke	$1.499$ und $-0.959$ e.Å <sup>-3</sup>

# $\text{H}_2\text{dazol}^{2+} \{[\text{K}(\mu_2\text{-Br})_3]^{2-}\}_\infty$

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3591
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{KN}_2\text{O}$
Formelmasse	397.01 g/mol
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_12_12_1$
Zellkonstanten	$a = 9.9332(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 15.0113(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ .
	$c = 7.9999(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1192.87(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	2.211 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	10.458 mm <sup>-1</sup>
F(000)	760
Kristallgröße	0.428 x 0.228 x 0.144 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.459 bis 26.997°.
hkl Bereich	-12 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 10
Gemessene Reflexe	18821
Unabhängige Reflexe	2597 [R(int) = 0.0478]
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7456 und 0.3310
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2597 / 5 / 125
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.171
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0868
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0876
Absolute Struktur Parameter	0.20(3)
Restelektronendichte/größte Lücke	1.734 und -1.294 e.Å <sup>-3</sup>

# $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dazol})_2](\text{Br})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

Operator	Volker Huch	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Identifikationscode	sh3656	
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$	
Formelmasse	491.72 g/mol	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	$a = 6.9530(10)$ Å	$\alpha = 93.272(7)^\circ$ .
	$b = 8.1121(11)$ Å	$\beta = 108.896(7)^\circ$ .
	$c = 8.1146(11)$ Å	$\gamma = 95.062(7)^\circ$ .
Zellvolumen	$429.55(10)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Dichte (berechnet)	$1.901$ g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$5.941$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	247	
Kristallgröße	$0.73 \times 0.37 \times 0.12$ mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.53 bis $28.27^\circ$ .	
hkl Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-10 \leq l \leq 10$	
Gemessene Reflexe	7882	
Unabhängige Reflexe	2132 [ $R(\text{int}) = 0.0414$ ]	
Vollständigkeit bis $\theta = 28.27^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.5358 und 0.0980	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	2132 / 5 / 106	
Goodness-of-fit $F^2$	1.116	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0311$ , $wR_2 = 0.0888$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0345$ , $wR_2 = 0.0908$	
Restelektronendichte/größte Lücke	$1.229$ und $-1.175$ e.Å <sup>-3</sup>	



# [Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Operator	Volker Huch	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Identifikationscode	sh3758	
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	
Formelmasse	530.80 g/mol	
Temperatur	172(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellkonstanten	a = 7.5942(4) Å	α = 64.7310(10)°.
	b = 8.8143(5) Å	β = 66.6600(10)°.
	c = 9.0657(5) Å	γ = 87.512(2)°.
Zellvolumen	498.06(5) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.770 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.433 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	275	
Kristallgröße	0.512 x 0.321 x 0.188 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.585 bis 27.210°.	
hkl Bereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	
Gemessene Reflexe	8329	
Unabhängige Reflexe	2193 [R(int) = 0.0147]	
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7455 und 0.6703	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	2193 / 3 / 142	
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.063	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0203, wR <sub>2</sub> = 0.0568	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0209, wR <sub>2</sub> = 0.0572	
Restelektronendichte/größte Lücke	0.403 und -0.301 e.Å <sup>-3</sup>	

# [Cu<sup>II</sup>(dazol)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3674
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Formelmasse	692.30 g/mol
Temperatur	152(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn
Zellkonstanten	a = 7.2835(3) Å      α = 90°. b = 15.7073(5) Å      β = 90°. c = 16.3769(5) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	1873.58(11) Å <sup>3</sup>
Z	3
Dichte (berechnet)	1.841 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.856 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1056
Kristallgröße	0.660 x 0.450 x 0.070 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.487 bis 38.062°.
hkl Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	21912
Unabhängige Reflexe	5081 [R(int) = 0.0402]
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	99.8 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7475 und 0.4939
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	5081 / 3 / 121
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.035
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0325, wR <sub>2</sub> = 0.0843
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0441, wR <sub>2</sub> = 0.0910
Restelektronendichte/größte Lücke	1.248 und -0.824 e.Å <sup>-3</sup>

***trans*-[Co<sup>III</sup>(dazol)<sub>2</sub>](Cl)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O**

Operator	Volker Huch	
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD	
Identifikationscode	sh3698	
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	
Formelmasse	543.63 g/mol	
Temperatur	122(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zellkonstanten	a = 7.8847(2) Å	α = 90°.
	b = 10.3100(2) Å	β = 90°.
	c = 24.5656(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	1996.97(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.808 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.324 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1120	
Kristallgröße	0.840 x 0.555 x 0.540 mm <sup>3</sup>	
Theta Bereich	2.142 bis 39.505°.	
hkl Bereich	-11 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 18, -43 ≤ l ≤ 41	
Gemessene Reflexe	24135	
Unabhängige Reflexe	0.0195]	
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	99.1 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7477 und 0.6406	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	11270 / 20 / 287	
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.068	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sub>2</sub> = 0.1115	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0448, wR <sub>2</sub> = 0.1137	
Absolute Struktur Parameter	0.488(14)	
Restelektronendichte/größte Lücke	2.846 und -1.155 e.Å <sup>-3</sup>	

# [Pt<sup>IV</sup>(*cis*-dapi)<sub>2</sub>](Cl)<sub>4</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3626
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Pt
Formelmasse	603.29
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	a = 7.4930(4) Å      α = 72.439(2)°. b = 7.7986(4) Å      β = 67.875(2)°. c = 9.3541(5) Å      γ = 68.126(2)°.
Zellvolumen	461.55(4) Å <sup>3</sup>
Z	1
Dichte (berechnet)	2.171 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	8.196 mm <sup>-1</sup>
F(000)	294
Kristallgröße	0.41 x 0.38 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.39 bis 30.20°.
hkl Bereich	-9<=h<=10, -10<=k<=11, -13<=l<=12
Gemessene Reflexe	9493
Unabhängige Reflexe	2704 [R(int) = 0.0310]
Vollständigkeit bis theta = 30.20°	98.7 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.5977 und 0.1340
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2704 / 7 / 112
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.055
R-Werte [I>2sigma(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0187, wR <sub>2</sub> = 0.0488
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0187, wR <sub>2</sub> = 0.0488
Restelektronendichte/größte Lücke	2.066 und -1.758 e.Å <sup>-3</sup>

# **[Pt<sup>II</sup>(Hdaza)Cl<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O**

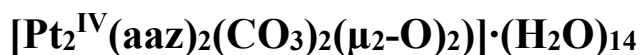
Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	3978
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Pt
Formelmasse	499.65 g/mol
Temperatur	142(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P4 <sub>2</sub> bc
Zellkonstanten	a = 14.0510(5) Å      α = 90°. b = 14.0510(5) Å      β = 90°. c = 13.1309(5) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	2592.4(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	2.560 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	11.456 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1888
Kristallgröße	0.169 x 0.063 x 0.047 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.050 bis 26.732°.
hkl Bereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	24689
Unabhängige Reflexe	0.0531]
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	99.8 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7455 und 0.5086
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2591 / 19 / 162
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.072
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sub>2</sub> = 0.0660
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0340, wR <sub>2</sub> = 0.0686
Absolute structure parameter	0.035(18)
Restelektronendichte/größte Lücke	3.365 und -0.610 e.Å <sup>-3</sup>

# [Pt<sup>IV</sup>(daza)Cl<sub>3</sub>](Cl)·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3562
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pt
Formelmasse	488.11 g/mol
Temperatur	132(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten	a = 7.4274(5) Å      α = 90°. b = 13.0716(8) Å      β = 96.227(3)°. c = 13.7022(8) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	1322.47(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	2.452 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	11.404 mm <sup>-1</sup>
F(000)	920
Kristallgröße	0.89 x 0.37 x 0.34 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.16 bis 30.51°.
hkl Bereich	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	24576
Unabhängige Reflexe	4050 [R(int) = 0.0591]
Vollständigkeit bis theta = 30.51°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.1118 und 0.0350
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4050 / 8 / 157
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.201
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sub>2</sub> = 0.0683
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0291, wR <sub>2</sub> = 0.0689
Extinktionskoeffizient	0.0045(2)
Restelektronendichte/größte Lücke	3.076 und -2.413 e.Å <sup>-3</sup>

# [Pt<sup>IV</sup>(daza)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3576
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub> Pt
Formelmasse	673.50 g/mol
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zellkonstanten	a = 8.8825(5) Å      α = 90°. b = 8.8868(5) Å      β = 93.110(2)°. c = 12.1005(6) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	953.77(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	2.345 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	7.448 mm <sup>-1</sup>
F(000)	660
Kristallgröße	0.88 x 0.47 x 0.24 mm <sup>3</sup>
Theta Bereich	2.77 bis 33.35°.
hkl Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	25707
Unabhängige Reflexe	3691 [R(int) = 0.0442]
Vollständigkeit bis theta = 33.35°	99.4 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.2724 und 0.0587
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3691 / 4 / 163
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.168
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0207, wR <sub>2</sub> = 0.0519
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0235, wR <sub>2</sub> = 0.0533
Restelektronendichte/größte Lücke	2.536 und -2.638 e.Å <sup>-3</sup>



Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3608
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Pt}$
Formelmasse	526.42 g/mol
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zellkonstanten	$a = 8.7869(5) \text{ Å}$ $\alpha = 74.833(3)^\circ$ . $b = 8.9814(5) \text{ Å}$ $\beta = 72.959(2)^\circ$ . $c = 11.3287(6) \text{ Å}$ $\gamma = 73.658(2)^\circ$ .
Zellvolumen	$804.46(8) \text{ Å}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	$2.169 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$8.780 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	516
Kristallgröße	$0.82 \times 0.43 \times 0.36 \text{ mm}^3$
Theta Bereich	1.92 bis $45.71^\circ$ .
hkl Bereich	$-17 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	47428
Unabhängige Reflexe	13645 [R(int) = 0.0477]
Vollständigkeit bis $\theta = 45.71^\circ$	99.0 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.1442 und 0.0525
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	13645 / 17 / 251
Goodness-of-fit $F^2$	1.046
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0336, wR_2 = 0.0772$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0376, wR_2 = 0.0788$
Restelektronendichte/größte Lücke	$10.644 \text{ und } -8.684 \text{ e.Å}^{-3}$



# $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tacn})_2][\text{PtCl}_6](\text{Cl})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Operator	Volker Huch
Diffraktometer	Bruker APEX-II CCD
Identifikationscode	sh3823
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{Pt}$
Formelmasse	502.13 g/mol
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2/n
Zellkonstanten	$a = 11.8989(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 8.1051(2) \text{ Å}$ $\beta = 95.9710(10)^\circ$ . $c = 14.2383(4) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$1365.72(6) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	$2.442 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$11.047 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	952
Kristallgröße	$0.250 \times 0.190 \times 0.139 \text{ mm}^3$
Theta Bereich	2.125 bis $42.287^\circ$ .
hkl Bereich	$-21 \leq h \leq 22$ , $-15 \leq k \leq 14$ , $-25 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	36785
Unabhängige Reflexe	9594 [R(int) = 0.0288]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7483 und 0.5301
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	9594 / 4 / 159
Goodness-of-fit $F^2$	1.067
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0243$ , $wR_2 = 0.0533$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0359$ , $wR_2 = 0.0563$
Restelektronendichte/größte Lücke	1.556 und $-3.175 \text{ e.Å}^{-3}$

## 5. Spektrenanhang

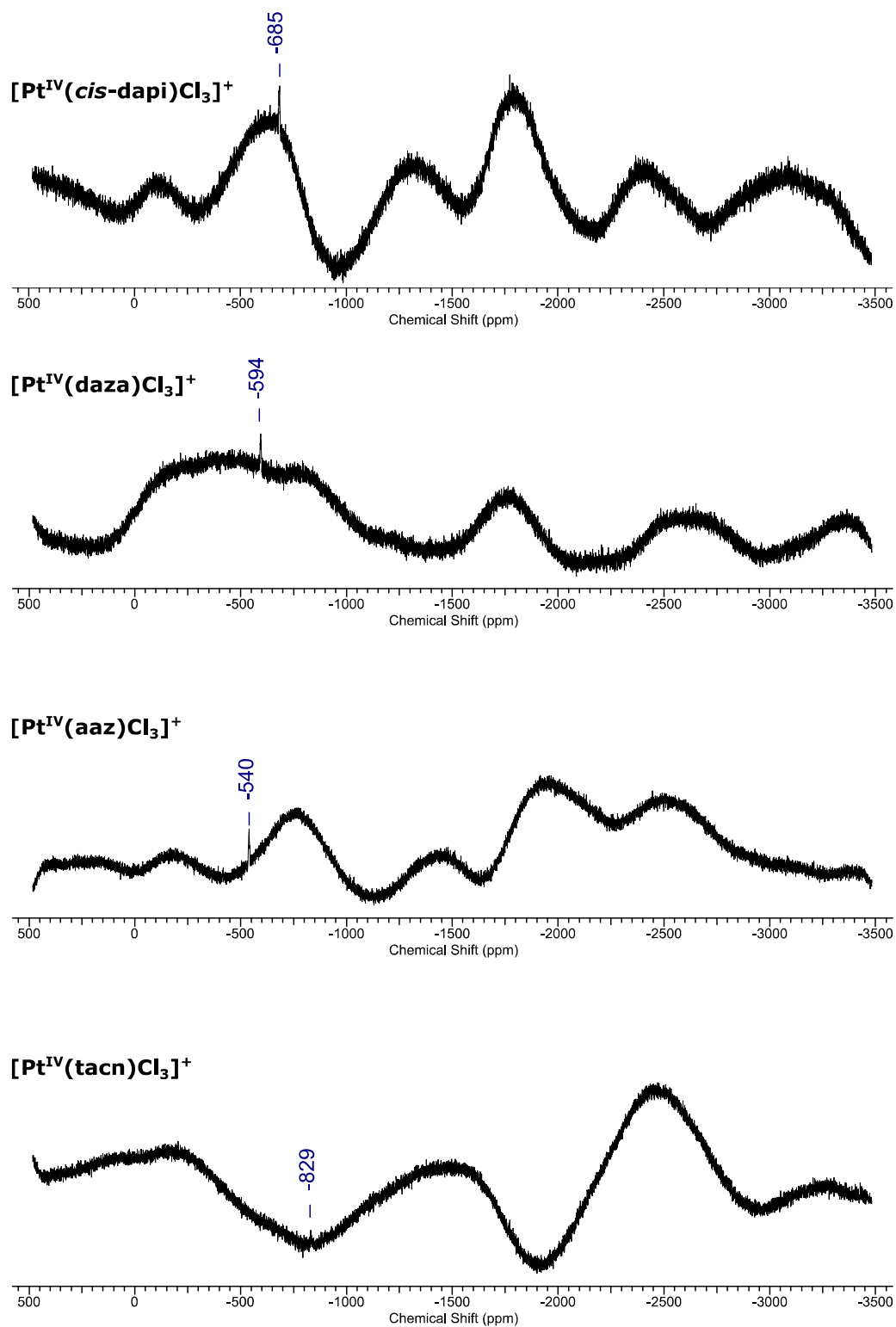


Abbildung 87:  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren der aufgeführten Platin(IV)-Komplexe; aufgenommen in 0.1 M DCl.

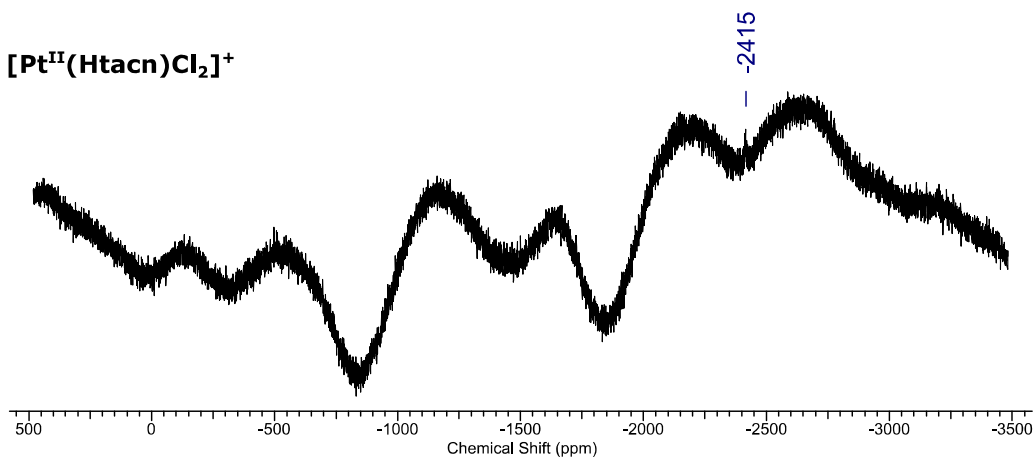
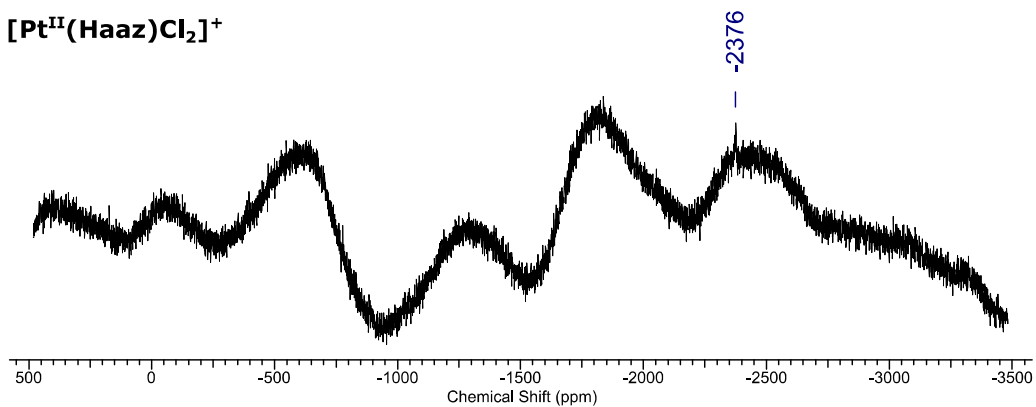
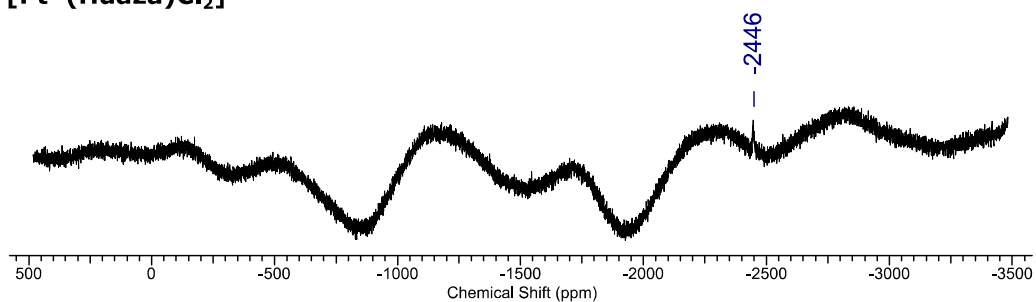


Abbildung 88:  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren der aufgeführten Platin(II)-Komplexe; aufgenommen in 0.1 M DCl.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499–1502.
- [2] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875–1914.
- [3] K. Hegetschweiler, R. D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradolfer, V. Gramlich, H. W. Schmalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5273–5284.
- [4] J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 2830–2846.
- [5] C. Neis, D. Petry, A. Demangeon, B. Morgenstern, D. Kuppert, J. Huppert, S. Stucky, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10092–10107.
- [6] J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermüller, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314–328.
- [7] C. Neis, *Dissertation*, Saarbrücken, **2009**.
- [8] W. Saari, A. W. Raab, S. W. King, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1711–1714.
- [9] G.-P. Xue, H. Liu, en Q. Fu, H. S. Xu, C.-T. Wu, *Chinese Chem. Lett.* **1994**, *5*, 457–458.
- [10] Y. Liu, G.-P. Xue, C.-T. Wu, B.-S. Luo, L.-R. Chen, *Jiegou Huaxue* **1996**, *15*, 371–73.
- [11] L. Sheng-Hua, X. Guo-Ping, Z. Zhao-Hui, F. En-Qin, W. Cheng-Tai, Y. Qing-Chuau, *Jiegou Huaxue* **1997**, *16*, 355.
- [12] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [13] M. Piontek, *Masterarbeit*, Saarbrücken, **2014**.
- [14] W. (director) NIST Mass Spectrometry Data Center, *Infrared Spectra*, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, **2019**.
- [15] J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7036–7043.
- [16] J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7047–7061.
- [17] D. F. Bocian, H. M. Pickett, T. C. Rounds, H. L. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 687–695.
- [18] W. M. J. Flapper, C. Romers, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1705–1713.
- [19] W. M. J. Flapper, G. C. Verschoor, E. W. M. Rutten, C. Romers, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, *33*, 5–10.
- [20] D. Graveron-Demilly, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2874–2877.

- [21] I. K. Boessenkool, J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1980**, *10*, 11–18.
- [22] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [23] D. Cremer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1984**, *40*, 498–500.
- [24] V. Kopsky, D. B. Litvin, Eds., *Int. Tables for Crystallogr., Volume E: Subperiodic Groups*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [25] F. Thétiot, I. Sasaki, C. Duhayon, J. P. Sutter, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 225–227.
- [26] L. A. Paton, W. T. A. Harrison, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7684–7687.
- [27] A. Entrena, J. Campos, J. A. G  mez, M. A. Gallo, A. Espinosa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 337–349.
- [28] U. M  ller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen*, 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2012**.
- [29] F. Thétiot, I. Sasaki, C. Duhayon, J.-P. Sutter, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 225–227.
- [30] G. Aull  n, D. Bellamy, A. Guy Orpen, L. Brammer, E. A. Bruton, *Chem. Commun.* **1998**, 653–654.
- [31] C. B. Aaker  y, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. P  link  , *New J. Chem.* **1999**, *23*, 145–152.
- [32] P. K. Thallapally, A. Nangia, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 114–119.
- [33] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [34] J. N. Butler, *Ionic Equilibrium - Solubility and pH Calculations*, 2. Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, **1998**.
- [35] L. E. Bennett, R. H. Lane, M. Gilroy, F. A. Sedor, J. P. Bennett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1200–1203.
- [36] M. Basters, *NMR Titration*, Saarbrücken, **2012**.
- [37] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt Am Main, **1967**.
- [38] M. Linhard, M. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *271*, 101–114.
- [39] P. Altenhofer, *Dissertation*, Saarbrücken, **2016**.
- [40] B. Rosenberg, L. Van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698–699.
- [41] B. Lippert, C. J. L. Lock, B. Rosenberg, M. Zvagulis, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1525–1529.
- [42] A. R. Khokhar, Y. Deng, Y. Kido, Z. H. Siddik, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *50*, 79–87.
- [43] A. R. Khokhar, Y. Deng, S. Al-Baker, M. Yoshida, Z. H. Siddik, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 677–687.
- [44] L. R. Kelland, B. A. Murrer, G. Abel, C. M. Giandomenico, P. Mistry, K. R. Harrap, *Cancer Res.* **1992**, *52*, 822–828.

- [45] M. Yoshida, A. R. Khokhar, Z. H. Siddik, **1994**, 4691–4697.
- [46] C. M. Giandomenico, M. J. Abrams, B. a Murrer, J. F. Vollano, M. I. Rheinheimer, S. B. Wyer, G. E. Bossard, J. D. Higgins, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1015–1021.
- [47] E. Wexselblatt, D. Gibson, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *117*, 220–9.
- [48] J. J. Wilson, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4470–95.
- [49] D. C. Giedt, C. J. Nyman, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 289–295.
- [50] H. A. Boucher, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, A. M. Bond, D. F. Sangster, J. C. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4652–4661.
- [51] K. S. Hagen, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3424–3426.
- [52] M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 3096–3098.
- [53] M. S. Davies, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5408–5409.
- [54] K. Wieghardt, M. Köppen, W. Swiridoff, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1983**, 1869–1872.
- [55] H. Koyama, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 481–484.
- [56] J. E. Sarneski, A. T. McPhail, K. D. Onan, L. E. Erickson, C. N. Reilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7376–7378.
- [57] T. Wada, K. Enami, R. Kojima, T. Okada, Y. Ishikawa, Y. Miyazato, E. Horn, Y. Mochizuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1230–1237.
- [58] T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, C. S. M. Thompson, *Inorg. Chem* **1984**, *23*, 3521–3525.
- [59] L. Wu, B. E. Schwederski, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3578–3584.
- [60] D. Heß, M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 643–646.
- [61] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2391–2393.
- [62] B. Lippert, P. J. Sanz Miguel, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *327–328*, 333–348.
- [63] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter De Gruyter, Berlin, **2003**.
- [64] M. Piontek, *Bachelorarbeit*, Saarbrücken, **2011**.
- [65] N. Klippel, *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken, **2013**.
- [66] R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, B. Rosenberg, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1192–1196.
- [67] R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, B. Rosenberg, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1941–1945.
- [68] D. S. Gill, B. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4598–4604.
- [69] C. A. Bignozzi, C. Bartocci, A. Maldotti, V. Carassiti, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 187–191.

- [70] D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10532–10541.
- [71] L. S. Hollis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2116–2117.
- [72] H. Manohar, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 519–521.
- [73] H. Manohar, D. Schwarzenbach, W. Iff, G. Schwarzenbach, *J. Coord. Chem.* **1979**, 8, 213–221.
- [74] J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1978**, 8, 317–320.
- [75] B. M. Still, P. G. A. Kumar, J. R. Aldrich-Wright, W. S. Price, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 665–686.
- [76] A. Klein, *Vertiefungsarbeit*, Saarbrücken, **2010**.
- [77] M. S. Davies, R. R. Fenton, F. Huq, E. C. H. Ling, T. W. Hambley, *Aust. J. Chem.* **2000**, 53, 451.
- [78] N. Farrell, Y. Qu, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3416–3420.
- [79] F. D. Rochon, V. Buculei, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3919–3926.
- [80] N. Nedelec, F. D. Rochon, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 319, 95–108.
- [81] T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, C. S. M. Thompson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3521–3525.
- [82] D. Kuppert, *Dissertation*, Saarbrücken, **2000**.
- [83] Scien Tec GmbH, *Messlabor*, Saarbrücken, **2002**.
- [84] M. Basters, *Elektrodenkalibrierung*, Saarbrücken, **2012**.
- [85] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, 43, 1739–1753.
- [86] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 311–318.
- [87] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, 65, 148–155.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [89] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [90] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact GbR, Bonn, **1999**.
- [91] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453–457.